

5. ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ДІАГРАМИ ПЛАВКОСТІ ЧЕТВЕРНИХ СИСТЕМ

За наявності чотирьох компонентів у найпростішому випадку стан системи описується шістьма параметрами, наприклад, чотирма концентраціями, температурою і тиском. Будь-який із цих параметрів можна розглядати як функцію п'яти інших. Так, стан суміші чотирьох газів, що не реагують між собою, можна описати, якщо задати чотири довільні концентрації та довільну температуру; тиск при цьому має бути строго визначеним. Можна задатися трьома концентраціями, тиском і температурою, а четверту концентрацію розглядати як їх функцію тощо. **Необхідні спрощення зводяться до вибору таких шести параметрів, щоб (при наданні кільком з них постійного значення) можна було б на основі інших побудувати діаграму, яка повністю віддзеркалювала б ту властивість системи, що вивчається.**

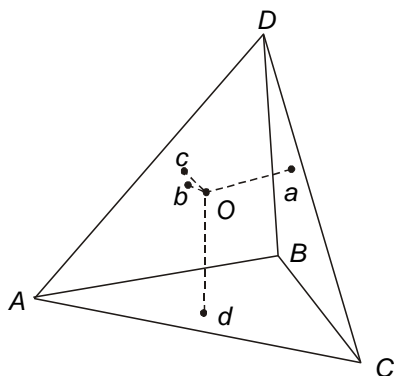


Рис. 5.1. Тетраедрична діаграма, яка описує склад чотирьохкомпонентної системи в мольних частках або вагових відсотках

Частіше за все використовують такі шість змінних: мольні долі трьох компонентів x_1 , x_2 , x_3 , температура T , тиск p , мольний об'єм v , причому мольний об'єм розглядають як функцію інших п'яти змінних. Надавши температурі та тиску деякі постійні значення, можемо побудувати об'ємну діаграму у вигляді тетраедра, кожна точка всередині якого буде відповідати тому чи іншому складу четверної системи в мольних частках. Ця діаграма може бути розділена на декілька областей, причому кожна з них охоплює фігуративні точки, які відповідають визначеній фазі або області складів, що

не можуть бути реалізовані. Мольний об'єм системи на таких діаграмах ніяк не зображується.

Рівносторонній тетраедр використовується подібно до рівностороннього трикутника Гіббса. Кожна з вершин тетраедра відповідає 100 % одного з чотирьох компонентів. Сторони тетраедра представляють собою трикутні діаграми Гіббса – Розебома трикомпонентних систем. Фігуративні точки, які розташовані всередині тетраедра, відповідають чотирикомпонентним системам. Визначення складу цих систем базується на тому, що сума перпендикулярів, які опущені з будь-якої точки всередині рівностороннього тетраедра, на кожну з його граней, дорівнює висоті цього тетраедра. Положення точки визначається однозначно трьома мольними долями x_1 , x_2 і x_3 , так як $x_4 = 1 - x_1 - x_2 - x_3$.

Якщо прийняти довжину висоти тетраедра за 100 %, то, наприклад, відрізок od виражає мольну долю або кількість вагових відсотків компонента D, відрізок oa – те ж для компонента A і т. д. (рис. 5.1). З рисунка видно, що чим ближче точка до вершини, тим більше вміст компонента, який відповідає цій вершині.

На рис. 5.2, а дано приклад тетраедричної діаграми для температури, при якій система з малим вмістом компонента C являє собою однорідний розчин (точка m), а при високому вмісті C цей компонент виділяється у вигляді кристалів (точка n). Максимальна мольна доля компонента C, при якій він ще міститься в розчині при даній температурі, не є деякою постійною величиною, так як вона залежить від співвідношення мольних часток інших трьох компонентів. Тому сукупність фігуративних точок, що відповідають тим граничним складам, які є насиченими відносно компонента C, утворює деяку поверхню $k'k''k'''$ складної форми. Ця поверхня називається ізотермою початку кристалізації компонента C при даній температурі. Фігуративні точки l відповідають кристалам C і розплав складу o , насичений відносно C.

На рис. 5.2, б фігуративна точка m відповідає складу, при якому система являє собою одну рідку фазу. Фігуративна точка n віддзеркалює склад, при якому система розпадається на кристали C і розчин, склад якого відповідає фігуративній точці k , що розташована на ізотермі початку кристалізації.

Положення ізотерми початку кристалізації того чи іншого компонента залежить від природи всіх компонентів, що утворюють дану систему, і від температури. У більшості випадків при високих температурах взаємна розчинність компонентів збільшується, а ізотерма початку кристалізації, наприклад компонента C, лежить ближче до вершини C. При зниженні температури, навпаки, ізотерма початку кристалізації віддаляється від вершини C.

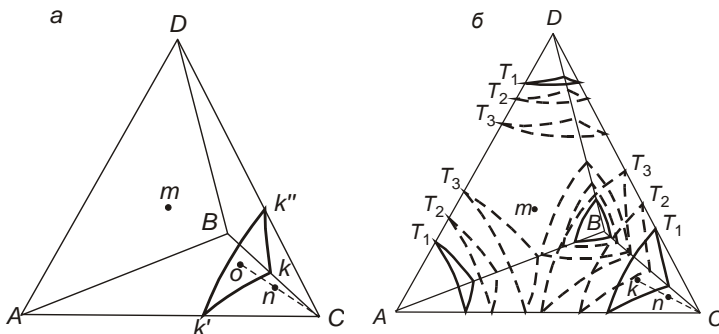


Рис. 5.2. Тетраедрична діаграма стану:

**а) при температурі, коли кристалізується тільки один компонент;
б) при температурах, які відповідають кристалізації всіх чотирьох компонентів**

Аналогічним чином зі зміною температури змінюються ізотерми розчинності та інших компонентів.

Зниження температури викликає віддалення від вершин тетраедра ізотерм початку кристалізації всіх чотирьох компонентів, і таким чином область складів, що утворюють один рідкий розчин, поступово скорочується.

На рис. 5.2, б ізотерми-поверхні показано для трьох температур T_1 , T_2 і T_3 , до того ж $T_1 > T_2 > T_3$.

У деяких випадках можлива відсутність ізотерм розчинності біля тієї чи іншої вершини. Це вказує на те, що відповідний компонент при температурах, що розглядаються, ще не кристалізується.

Ряд тетраедричних діаграм для різних температур можна сумістити в одну тетраедричну діаграму так, як це було зроблено для трикутних діаграм. Але в даному випадку ізотермами будуть не криві лінії, а криві поверхні. Наприклад, рис. 5.2, б являє собою суміщення трьох діаграм.

На основі цих ізотерм-поверхонь можна знайти **границі**, що ділять тетраедр на області, в яких, у першу чергу, кристалізується той чи інший з чотирьох компонентів. Приклад тетраедра, поділеного на такі області граничними поверхнями, дано на рис. 5.3.

Розглянемо процес кристалізації чотирик компонентної системи, склад якої відповідає фігуративній точці m . При високих температурах система однофазна. Після достатнього зниження температури починається кристалізація компонента C , і фігуративній точці m цієї системи відповідає тепер вже дві точки: точка C (вершина), яка відповідає складу кристалів, і точка k , яка відповідає складу розплаву. Чим нижче температура, тим більше віддаляється точка k від вершини C і тим значніше маса кристалів компонента C , що випали з розплаву. Точка k віддаляється від вершини C по прямій, яка проходить через верши-

ну C і фігуративну точку m . При відповідному зниженні температури склад розплаву досягає точки n , що лежить на граничній поверхні $tsor$. Починаючи з цього моменту подальше зниження температури супроводжується одночасним виділенням кристалів C і A , і склад розплаву змінюється по деякій кривій nu , яка лежить на граничній поверхні.

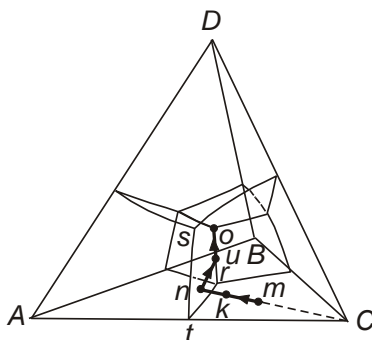


Рис. 5.3. Тетраедр, розділений граничними поверхнями на чотири області складів, у кожній з яких кристалізується тільки один компонент

Після того, як в процесі охолодження склад розплаву досягає точки u , починається сумісне виділення кристалів C , A і B , а склад розплаву, що охолоджується, змінюється по кривій uo , яка є лінією зустрічі трьох поверхонь розділу.

Коли досягнуто точку o , починається сумісне виділення кристалів всіх чотирьох компонентів, тобто кристалізація евтектичної суміші, причому склад розплаву залишається незмінним. Цей процес проходить вже при постійній температурі і закінчується повним твердінням системи, після чого температура знов починає знижуватися.

Рис. 5.1, 5.2, 5.3 пояснюють процес кристалізації найпростішої чотириконтентної системи, яка утворює одну евтектичну суміш. Якщо врахувати, що в чотириконтентних системах можливі випадки розшарування, а також випадки утворення різних хімічних сполук, що плавляться як конгруентно, так і інконгруентно, то можна зрозуміти, що дослідження чотириконтентних систем пов'язано з великими труднощами. Завдяки цьому при вивченні багатоконтентних систем дуже часто обмежуються лише невеличкою ділянкою діаграми, яка має практичний інтерес.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.

1. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976.
2. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Металлургия, 1978.
3. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – М.: Металлургия, 1981.
4. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. – М.: Мир, 1972.
5. Древинг В.П., Калашников Я.А. Правило фаз. – М: Изд-во Московск. ун-та, 1964.
6. Физические свойства алмаза. Спр. / Под ред. акад. НАНУ Н.В.Новикова. – К.: Наук. думка, 1987.
7. Голубев А.С., Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. Нитрид бора. Структура, свойства, получение. – К.: Наук. думка, 1987.
8. Соложенко В.Л. Термодинамический аспект полиморфизма нитрида бора / Дис. на соискание ученой степени д-ра хим. наук. – Москва, 1993.
9. Туркевич В.З. Термодинамика фаз и фазовые равновесия в системах 3-d переходных металлов VII и VIII групп с углеродом при высоких давлениях и температурах / Дис. на соискание ученой степени д-ра хим. наук. – К., 1996.