

# ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

## Лекція 1. Загальні поняття. Правило фаз Гіббса. Діаграми стану 1-компонентних систем

План лекції

1. Загальні поняття. Правило фаз Гіббса
2. Термодинаміка фазових перетворень, рівняння Клапейрона-Клаузіуса
3. Діаграми стану однокомпонентних систем

### 1. Загальні поняття. Правило фаз Гіббса

Усі системи можна розподілити на гомогенні та гетерогенні. **Гомогенною** (однорідною) називається система, що має однаковий хімічний склад та фізико-хімічні властивості по всьому об'єму системи. **Гетерогенною** (неоднорідною) називається система, в середині якої існують поверхні розподілу, що відокремлюють частини системи з різними фізико-хімічними властивостями.

До гетерогенних можна віднести системи, в яких відбуваються агрегатні перетворення речовин ( процеси плавлення, випаровування, сублімації, кристалізації), розчинення твердих речовин, гетерогенні реакції та інші.

Стану рівноваги у гетерогенних системах відповідає мінімальне значення одного з термодинамічних потенціалів системи ( $G$ ) та максимальне значення ентропії ( $S$ ) системи, а також однакові значення хімічних потенціалів ( $\mu_i$ ) кожного компонента в усіх фазах системи.

$$G_{\text{рівн}} = G_{\text{min}}, \quad S_{\text{рівн}} = S_{\text{max}}, \quad \mu_{i,I} = \mu_{i,II} = \mu_{i,III} .$$

Загальні закономірності, яким підкоряються рівноважні гетерогенні системи, що складаються з будь-якої кількості фаз та компонентів, встановлюються **правилом фаз**. Воно було виведено Д.І.Гіббсом у 1876 році і базується на другому законі термодинаміки.

Правило фаз встановлює залежність між кількістю ступенів вільності, фаз і компонентів системи

$$C = K + P - F, \quad (1.1)$$

де  $C$  – кількість ступенів вільності системи;  $K$  – кількість компонентів у системі;  $F$  – кількість фаз у системі;  $P$  – кількість зовнішніх параметрів стану системи (температура, тиск).

**Фаза** – це тіло або сукупність тіл, що мають однакові фізико-хімічні властивості та термодинамічні параметри у стані рівноваги і відокремлюються від інших частин системи поверхнею розподілу. За агрегатним станом фази розподіляються на газові, тверді та рідкі. Фази, що перебувають у рідкому та твердому стані, зветься **конденсованими**.

**Компоненти** – це індивідуальні речовини, що утворюють систему і можуть існувати як у системі, так і поза нею.

**Кількість компонентів** – це мінімальна кількість незалежних речовин, з яких може бути отримана будь-яка фаза системи.

Якщо в системі не відбуваються хімічні реакції, кількість компонентів дорівнює кількості індивідуальних речовин у системі.

Якщо в системі відбуваються хімічні реакції, то кількість компонентів (  $K$  ) дорівнює кількості речовин у системі (  $P$  ) мінус кількість можливих хімічних реакцій (  $X_P$  )

$$K = P - X_P \quad (1.2)$$

Наприклад, при низьких температурах у системі, що містить  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ , хімічні реакції не відбуваються і  $K = P = 3$ . У тій самій системі при  $T > 1700$  К відбувається реакція  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ . Тоді  $K = 3 - 1 = 2$ .

**Ступінь вільності** – це параметр стану системи (  $P, T$ , склад системи), довільна зміна якого не призводить до зміни кількості та природи рівноважних фаз у системі.

**Кількість ступенів вільності (варіантність)** – це кількість незалежних параметрів стану системи, які можна довільно змінювати у певних межах, не порушуючи фазової рівноваги у системі.

Якщо  $C = 0$ , така система є **нонваріантною** (безваріантною). Вона може існувати за певних умов (  $P, T$ , склад системи). При зміні хоча б одного з цих факторів, фазова рівновага порушується, і кількість або природа фаз змінюються.

Якщо  $C = 1$  – **моноваріантна** (одноваріантна ) система. У такій системі можна змінювати у певних межах один параметр, не порушуючи фазової рівноваги ( кількості та природи фаз).

Якщо  $C = 2$  – **біваріантна** (двоваріантна) система, можна змінювати у певних межах два параметри, не порушуючи фазової рівноваги.

Для однокомпонентних систем, що містять газову фазу, на стан рівноваги впливають два зовнішні параметри – температура та тиск. Рівняння фаз Гіббса має вигляд

$$C = K + 2 - \Phi \quad (1.3)$$

Для конденсованих систем, що не містять газової фази ( метали, вогнетриві ), за умови невисокого тиску його впливом можна знехтувати. У цьому випадку рівняння фаз Гіббса має вигляд

$$C = K + 1 - \Phi \quad (1.4)$$

## 1.2. Фазові перетворення. Рівняння Клапейрона - Клаузіуса

Це рівняння описує залежність температури оборотного ізотермічного фазового переходу або поліморфного перетворення речовини від тиску у системі.

**Фазовим переходом** називається процес зміни агрегатного стану речовини, **поліморфним перетворенням** – зміна структури і властивостей речовини у твердому стані, що обумовлені зміною параметрів стану системи ( температура, тиск, склад системи ).

Фазові переходи – це процеси плавлення, кристалізації, випаровування, конденсації, сублімації. Фазовий перехід може супроводжуватися виділенням або поглинанням тепла, збільшенням або зменшенням об'єму системи. Він здійснюється за умови певної температури, яка не залежить від кількості речовини і є функцією тиску ( рівняння Клапейрона – Клаузіуса ):

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{\text{ф.п.}} \cdot \Delta V_{\text{ф.п.}}}{\Delta H_{\text{ф.п.}}} \quad (1.5)$$

де  $T_{ф.п.}$  – температура фазового переходу, К;  $\Delta H_{ф.п.}$  – теплота фазового переходу, Дж/моль;  $\Delta V_{ф.п.}$  – зміна об'єму при фазовому переході, м<sup>3</sup>/моль;  $dT/dP$  – зміна температури фазового переходу при зміні тиску, К/Па.

Розглянемо залежність температури плавлення речовини від тиску у системі.  $\Delta H_{пл.} = H_{рід.} - H_{тв.} > 0$  (поглинання тепла),  $\Delta V_{пл.} = V_{рід.} - V_{тв.} > 0$  для більшості речовин; винятки – вода, чавун, вісмут, для яких  $\Delta V_{пл.} < 0$ .

Знак похідної  $dT/dP$  для процесу плавлення є позитивним, якщо  $\Delta V_{пл.} > 0$ . У цьому випадку при збільшенні тиску зростатиме і температура плавлення речовини (рис.2.1,а).

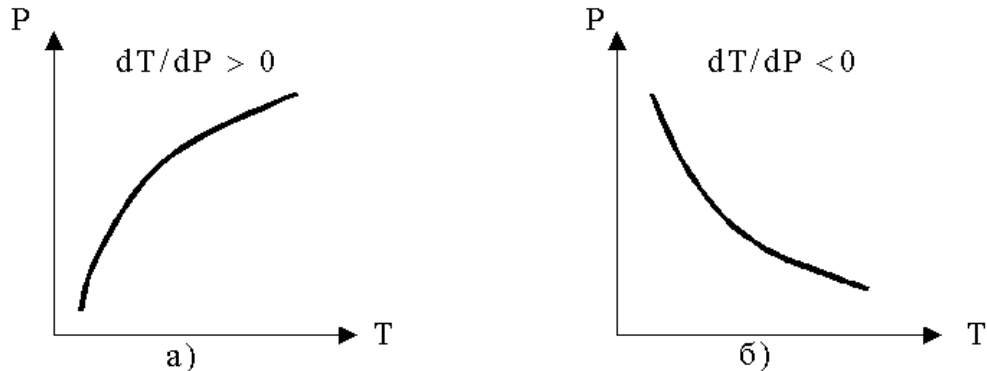


Рис.1.1. Вплив тиску на температуру фазових перетворень речовини

Якщо  $\Delta V_{пл.} < 0$  (вода, чавун, вісмут),  $dT/dP < 0$ . Це означає, що за умови збільшення тиску температура плавлення цих речовин повинна знижуватися (рис. 1.1, б).

Аналіз рівняння Клапейрона – Клаузіуса для процесів випаровування та сублимації показує, що температура цих фазових переходів має зростати при підвищенні тиску.

### 1.3. Діаграми стану однокомпонентних систем

#### Діаграма стану води

У однокомпонентних системах фази складаються з однієї речовини у різному агрегатному стані або різних кристалічних модифікаціях. Відомо, що сірка у кристалічному стані утворює ромбічну і моноклінну модифікації, існує біле і сіре олово,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - залізо та ін. Кожна кристалічна модифікація є окремою фазою.

Правило фаз Гіббса для цих систем має вигляд

$$C = K + 2 - \Phi = 3 - \Phi \quad (1.6)$$

Отже, найбільша кількість співіснуючих рівноважних фаз не може перевищувати трьох. Таким чином, однокомпонентні системи можуть вміщувати одну, дві або три фази водночас.

Графічна залежність кількості та виду рівноважних фаз від параметрів стану системи ( температури, тиску, складу ) називається **діаграмою фазового стану** системи.

На рис.1.2 наведена діаграма стану води за умови невисокого тиску (до 1 МПа). Діаграма складається з трьох полів, що утворюються лініями фазових перетворень АО, ОВ, ОС. Усі лінії збігаються у точці О, яка

називається потрійною. У кожному полі система містить одну фазу: тверду, рідку воду або водяну пару. Кількість ступенів вільності у полях діаграми дорівнює  $C = 1+2-1 = 2$ . У межах кожного поля можна довільно змінювати тиск та температуру, не порушуючи фазової рівноваги.

Нахил ліній діаграми відповідає процесам фазових переходів згідно з рівнянням Клапейрона - Клаузіуса. АО – лінія сублімації, відповідає фазовій рівновазі  $H_2O_{тв.} \rightleftharpoons H_2O_{пара}$ ; ОВ – лінія плавлення, відповідає фазовій рівновазі  $H_2O_{тв.} \rightleftharpoons H_2O_{рід.}$ ; ОС – лінія випаровування:  $H_2O_{рід.} \rightleftharpoons H_2O_{пара}$ .

Лінія OD відображає метастабільний стан переохолодженої води. При незначному зовнішньому впливу або внесенні кристалів льоду у систему відбувається перехід метастабільної рідкої води у стабільний стан  $H_2O_{тв.}$ .

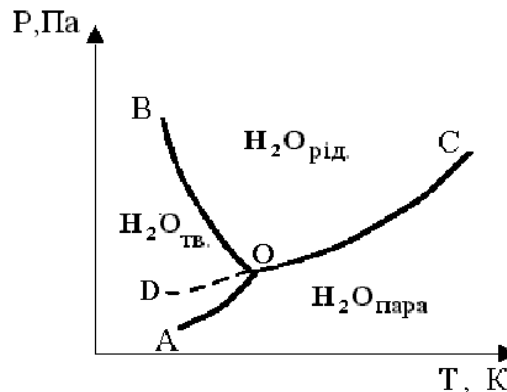


Рис.1.2. Діаграма стану води

Кожній точці на лініях фазових переходів відповідає рівновага двох фаз. Число ступенів вільності у таких випадках дорівнює  $C = 1+2-2 = 1$ , моноваріантний стан. Можна довільно змінити один зовнішній параметр (Т або Р), а другий розрахувати згідно з рівнянням Клапейрона-Клаузіуса (1.5), щоб точка лишалася на лінії фазового перетворення і відповідала рівновазі двох фаз.

Потрійна точка О ( $T = 273,1576 \text{ К}$ ;  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ) відповідає рівновазі трьох фаз:  $H_2O_{тв.} \rightleftharpoons H_2O_{рід.} \rightleftharpoons H_2O_{пара}$  і являється нонваріантною ( $C = 0$ ). Не можна змінити жодного параметру стану системи ( $P, T$ ), щоб не порушити рівновагу трьох фаз.

### Поліморфізм. Енантіотропні та монотропні перетворення. Діаграма стану сірки. Діаграма стану заліза.

Розглянута вище діаграма стану води зображує фазові рівноваги у даній системі за умови невеликого тиску. В області високого тиску діаграма стану  $H_2O$  виявляється набагато складнішою, оскільки вода в цих умовах утворює шість кристалічних модифікацій. Це стосується також багатьох інших речовин, для яких властивим є явище **поліморфізму(або алотропії)** - здатності речовин існувати у різних кристалічних модифікаціях, що відрізняються за своїми властивостями. Наприклад, сірка може перебувати у двох кристалічних модифікаціях – ромбічній та моноклінній, вуглець – у вигляді графіту та алмазу, залізо – у чотирьох кристалічних модифікаціях. Вірогідність утворення тієї чи іншої модифікації визначається параметрами стану системи ( $P, T$ ), а іноді і умовами охолодження речовини.

Взаємні перетворення двох кристалічних модифікацій, які можуть відбуватися як у прямому, так і зворотному напрямку, в залежності від зовнішніх умов, називаються **енантіотропними**. Речовини, на діаграмах стану яких існують точки таких перетворень, називаються енантіотропними. Прикладом таких речовин є сірка, залізо, титан, олово та інші.

Якщо взаємні перетворення двох кристалічних модифікацій можуть відбуватися лише у одному напрямку, то такі перетворення називаються **монотропними**. Речовини, для яких вони відбуваються, також називаються монотропними. Такими речовинами є вуглець, фосфор, карбонат кальцію та ін.

Прикладом діаграми стану однокомпонентної системи з енантіотропним перетворенням є діаграма стану сірки (рис.1.3). Лінії фазових перетворень сірки на діаграмі: залежність тиску насиченої пари ромбічної (AD), моноклінної (AC) та рідкої (CE) сірки від температури; залежність температури плавлення ромбічної (BE) та моноклінної (BC) сірки від тиску; залежність температури перетворення (енантіотропного) ромбічної сірки на моноклінну від температури (AB). Пунктирні лінії на діаграмі відповідають стану метастабільної рівноваги двох фаз. OB – лінія плавлення перегрітої ромбічної сірки ( $S_{\text{ромб.}} \rightleftharpoons S_{\text{рід.}}$ ); AO – лінія сублімації перегрітої ромбічної сірки ( $S_{\text{ромб.,перегр.}} \rightleftharpoons S_{\text{рід.}}$ ); OC – лінія кипіння переохолодженої рідкої сірки ( $S_{\text{рід.переохол.}} \rightleftharpoons S_{\text{пара}}$ ). Таким чином, усі лінії цієї діаграми відповідають можливим рівновагам двох фаз, а потрійні точки (A, B, C, O) рівновагам трьох фаз.

Виходячи з рівняння фаз Гіббса для однокомпонентних систем, безваріантний стан утворюється за умови співіснування трьох рівноважних фаз. Отже, хоча сірка і утворює усього чотири фази, одночасно співіснувати можуть не більше, як три фази (т. А, В, С, О).

Діаграма стану заліза (рис. 2.4) також є діаграмою з енантіотропними перетвореннями. Ця діаграма складається з шести полів. У кожному з них система гомогенна, однофазна, тобто містить або одну з кристалічних модифікацій заліза, або рідке чи газоподібне залізо. Число ступенів вільності у кожному полі дорівнює 2 (біваріантний стан).

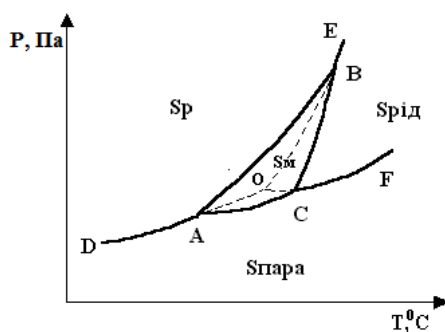


Рис.1.3. Діаграма стану сірки

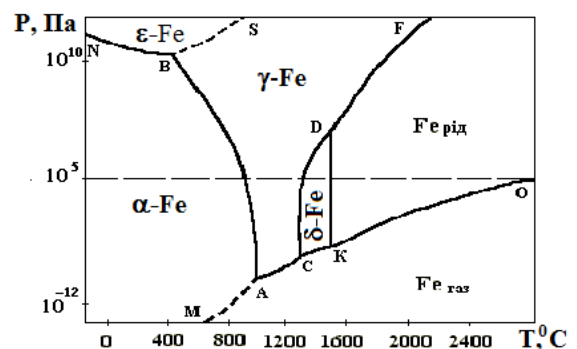


Рис.1.4. Діаграма стану заліза

Діаграма заліза містить чотири кристалічних фази :  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -Fe. Фаза  $\alpha$ -Fe є стабільною низькотемпературною модифікацією заліза, що може зворотно перетворюватися при високому тиску ( $P > 10^{10}$  Па) на  $\epsilon$ -Fe (лінія BN). При нагріванні в умовах високого тиску ( $P > 10^{10}$  Па)  $\epsilon$ -Fe зворотно перетворюється на  $\gamma$ -Fe (лінія BS).

При підвищенні температури в інтервалі тиску  $10^{-7} \div 10^{10}$  Па  $\alpha$ -Fe зворотно перетворюється на  $\gamma$ -Fe (лінія АВ). У свою чергу  $\gamma$ -Fe при нагріванні в умовах тиску  $10^{-2} \div 10^9$  Па може зворотно перетворюватися на  $\delta$ -Fe (лінія CD).

Усі ці переходи являються енантіотропними, тому що можуть здійснюватися як у прямому, так і зворотному напрямках, залежно від зміни зовнішніх умов.

Лінія KDF – лінія плавлення заліза, ділянка KD відповідає плавленню  $\delta$ -Fe, ділянка DF – плавленню  $\gamma$ -Fe. Лінія MO – лінія випаровування заліза. Кожній ділянці на цій лінії відповідає рівновага двох фаз: на лінії AM -  $\alpha$ -Fe  $\rightleftharpoons$  Fe<sub>газ.</sub>; на лінії AC -  $\gamma$ -Fe  $\rightleftharpoons$  Fe<sub>газ.</sub>; на лінії CK -  $\delta$ -Fe  $\rightleftharpoons$  Fe<sub>газ.</sub>; на лінії OK - Fe<sub>рід.</sub>  $\rightleftharpoons$  Fe<sub>газ.</sub>. Усі точки на лініях діаграми, що відповідають рівновазі двох фаз, являються моноваріантними системами ( $C = 1$ ).

Потрійні точки на діаграмі відповідають рівновазі трьох фаз: т.А ( $\alpha$ -Fe  $\rightleftharpoons$   $\gamma$ -Fe  $\rightleftharpoons$  Fe<sub>газ.</sub>); т.В ( $\alpha$ -Fe  $\rightleftharpoons$   $\epsilon$ -Fe  $\rightleftharpoons$   $\gamma$ -Fe); т.С ( $\gamma$ -Fe  $\rightleftharpoons$   $\delta$ -Fe  $\rightleftharpoons$  Fe<sub>газ.</sub>); т.Д ( $\gamma$ -Fe  $\rightleftharpoons$   $\delta$ -Fe  $\rightleftharpoons$  Fe<sub>рід.</sub>); т.К ( $\delta$ -Fe  $\rightleftharpoons$  Fe<sub>рід.</sub>  $\rightleftharpoons$  Fe<sub>газ.</sub>). Усі потрійні точки згідно з правилом фаз Гіббса є нонваріантними ( $C = 0$ ). Тобто одночасне співіснування трьох певних фаз можливе лише за певних умов (P, T). Зміна хоча б одного з параметрів призводить до зникнення однієї чи двох фаз. Таким чином, хоча загальна кількість фаз у системі заліза становить 6, максимальна кількість співіснуючих фаз не може перевищувати 3.

За допомогою діаграми стану речовини можна визначити її фазовий стан (кількість та вид рівноважних фаз) у певному інтервалі температур і тиску, а також визначити температуру фазового переходу або поліморфного перетворення при певному тиску.

## **Лекція 2. Фазові рівноваги у конденсованих системах. Діаграми стану 2-компонентних систем**

План лекції

1. Фазові рівноваги у конденсованих системах. Розчинність твердих тіл у рідині. Рівняння Шредера
2. Діаграми стану двокомпонентних конденсованих систем з простою евтектикою та хімічними сполуками.

### **1. Фазові рівноваги у конденсованих системах. Розчинність твердих тіл у рідині. Рівняння Шредера**

Цей вид рівноваги має велике значення для технології металевих та неметалевих тугоплавких матеріалів. Конденсовані системи містять лише рідкі та тверді фази. За умови високих температур відбуваються процеси плавлення, відновлення, взаємодії компонентів металургійної шихти у печах, а при охолодженні розплавів чавуну та сталі відбуваються процеси їхньої кристалізації.

Для того, щоб успішно здійснювати усі етапи технологічного процесу при виготовленні металів, сплавів та металевих виробів, дуже важливо знати, як залежать температури фазових перетворень металів та різних оксидів від зовнішніх умов та складу цих матеріалів. Це стосується як процесів наведення легкоплавких шлаків (треба знати залежність температури плавлення шлаку від його складу), так і режимів термічної

обробки сталі : необхідно знати температури взаємних перетворень різних модифікацій заліза залежно від вмісту у ньому вуглецю та інших компонентів. Вирішити такі питання дозволяють діаграми плавкості – діаграми стану систем, що містять лише конденсовані фази - тверді та рідкі.

Розчинність твердих тіл у різних рідинах ( у тому числі і розплавах ) від температури описується рівнянням Шредера :

$$\left( \frac{\partial \ln X}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{RT^2}, \quad (2.1)$$

де  $X$  – мольна частка розчиненої речовини у насиченому розчині;  $\Delta H_{\text{пл}}$  – молярна теплота плавлення речовини, Дж/моль;  $R$ -газова стала, 8,31 Дж /моль.К;  $T$  – температура, К.

Згідно з рівнянням (2.1) та враховуючи, що теплота плавлення завжди додатна, розчинність твердих тіл у рідині має зростати із збільшенням температури, що звичайно узгоджується з експериментальними даними.

## 2. Діаграми стану двокомпонентних систем

У двокомпонентних системах зовнішніми параметрами стану є тиск та температура, а внутрішнім – склад системи. Якщо враховувати вплив на фазові рівноваги усіх трьох параметрів, ми отримуємо трьохмірну, об'ємну діаграму стану, яка є складною в користуванні.

Оскільки для конденсованих систем тиск має незначний вплив на температуру фазових перетворень, то для них тиск можна вважати сталою величиною ( $P \approx 10^5$  Па). Це дозволяє перейти від трьохмірної діаграми до плоскої, у координатах температура – склад системи.

Правило фаз Гіббса для двокомпонентних конденсованих систем має вигляд  $C = K + 1 - \Phi$ . Мінімальна кількість рівноважних фаз у двокомпонентній системі дорівнює одиниці. У цьому випадку число ступенів вільності може становити  $C = 2 + 1 - 1 = 2$  ( якщо система містить 2 компоненти ) або  $C = 1 + 1 - 1 = 1$  ( якщо система містить один компонент ).

Загальна кількість фаз, що існують у двокомпонентних системах, може бути 4 і більше, але максимальна кількість рівноважних співіснуючих фаз не може перевищувати трьох.

У цьому випадку ми отримуємо систему у нонваріантному стані  $C = 2 + 1 - 3 = 0$ .

### 2.1. Діаграма стану двокомпонентної системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому стані та повною відсутністю взаємної розчинності компонентів у твердому стані (з простою евтектикою)

Діаграма стану такого типу характерна для систем Cd – Bi, Pb – Sb, CaO – MgO, SnO – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – UO<sub>2</sub> та інших.

У загальному випадку діаграми цього типу мають вигляд (рис.2.1). Вісь абсцис діаграми відображає склад системи(масові або молярні відсотки). Чистим компонентам, що утворюють систему, відповідають граничні точки на осі складу системи (A і B). Кожна точка на осі складу відповідає умові : % A + % B = 100.

Вісь ординат – вісь температури,  $^{\circ}\text{C}$  або  $\text{K}$ .  $T_A$  і  $T_B$  – відповідно температури плавлення чистих компонентів А і В.

Лінія, вище якої система перебуває у рідкому стані, називається лінією **ліквідус** ( від англ. liquid – рідкий ) – лінія  $T_A E T_B$ . Ця лінія відображає графічну залежність температури початку кристалізації сплавів від їхнього складу.

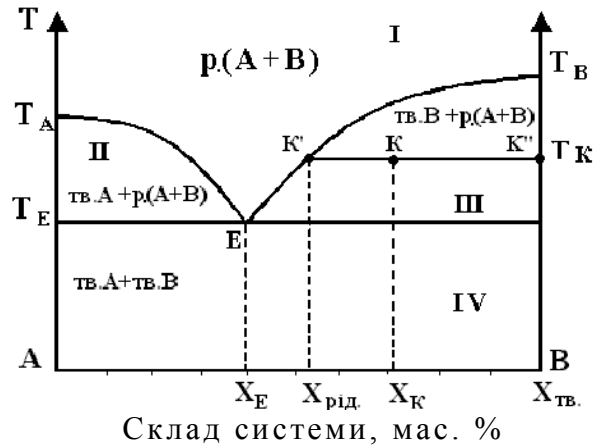


Рис. 2.1 . Діаграма стану двокомпонентної системи з простою евтектикою

Лінія, нижче якої система перебуває у твердому стані, називається лінією **солідус** ( від англ. solid – твердий ) – ізотерма  $T_E$ . Положення лінії солідус визначається температурою кристалізації найбільш легкоплавкого сплаву у системі – **евтектичного**. Його склад позначений на осі складу точкою  $X_E$ .

Лінії поділяють діаграму на чотири області, так звані поля діаграми. Верхнє поле ( I ) відповідає рідкому гомогенному стану системи, містить одну фазу – розплав, що складається з обох компонентів. Поля II та III відповідають гетерогенному стану системи і містять дві рівноважні фази – двокомпонентний розплав і кристали одного з компонентів. Нижнє поле IV містить дві тверді фази ( кристали компонентів А і В ) і також відповідає гетерогенному стану системи.

Лінія ліквідус, на якій при охолодження розплавів починається кристалізація чистих компонентів, відповідає рівновазі двох фаз : розплав ( А + В )  $\rightleftharpoons$  тв. А – лінія  $T_A E$ , розплав ( А + В )  $\rightleftharpoons$  тв. В – лінія  $T_B E$ .

На лінії солідус закінчується кристалізація усіх розплавів (крім чистих компонентів А і В). За умови охолодження при евтектичній температурі з розплаву, що має склад  $X_E$ , утворюються одночасно дві тверді фази – кристали компонентів А і В. Отже, цій лінії відповідає рівновага трьох фаз: розплав( А + В )  $\rightleftharpoons$  тв. А + тв. В.

Рівняння фаз Гіббса для двокомпонентної системи з конденсованими фазами має вигляд:  $C = K + 1 - \Phi$ . Без – варіантному стану на діаграмі відповідають точки  $T_A$ ,  $T_B$ , ( $C = 1 + 1 - 2 = 0$ ) та лінія солідус ( $C = 2 + 1 - 3 = 0$ ), за винятком систем 100% А та 100% В. Це означає, що для систем, стан яких відповідає безваріантним точкам, не можна змінювати жодного параметру стану системи (температуру, склад), щоб не порушити кількості та виду рівноважних фаз.

За допомогою діаграми стану системи можна визначити ряд важливих характеристик, якщо стан системи завданий фігуративною точкою К (рис.2.1) :



1. Загальний склад системи –  $X_K$ ;
2. Температуру системи –  $T_K$ ;
3. Кількість та вид рівноважних фаз: дві фази – розплав ( A + B ) та тверда фаза (тв.В);
4. Склад кожної фази ( % A, % B );

Для цього треба провести ізотерму ( $K' K''$ ) через фігуративну точку K до меж поля, в якому знаходиться фігуративна точка. Проекція точки перетинання ізотерми з лінією ліквідус (т. $K'$ ) на вісь складу визначає склад рідкої фази –  $X_{рід.}$ (47A, 53%B). Проекція точки перетинання ізотерми з віссю температур (т.  $K''$ ) на вісь складу визначає склад твердої фази –  $X_{тв.}$  ( 100 %B ).

5. Співвідношення мас рівноважних фаз.

За **правилом важеля** співвідношення мас рівноважних фаз обернено пропорційне до співвідношення відрізків, що відсікаються фігуративною точкою на ізотермі (  $K'K''$  )

$$\frac{m_{рід.}}{m_{тв.}} = \frac{K'K''}{K''K} , \quad (2.2)$$

де  $m_{рід.}$  - маса рідкої фази,  $m_{тв.}$  – маса твердої фази. Якщо відома загальна маса системи, за допомогою діаграми та правила важеля можна розрахувати масовий вміст кожного компонента у будь-якій фазі.

За допомогою діаграми стану системи при охолодженні сплаву певного складу можна визначити температури початку та кінця його кристалізації, склад перших кристалів та останньої краплі розплаву, фазовий склад сплаву після закінчення кристалізації, а також температури зворотних процесів при нагріванні твердого сплаву.

Графічно процес кристалізації розплаву будь-якого складу зображують за допомогою кривої охолодження. **Крива охолодження** – це залежність температури системи від часу за умови її повільного рівномірного охолодження.

На рис. 2.2 наведена діаграма стану двокомпонентної системи з простою евтектикою та декілька кривих охолодження для розплавів різного складу.

Охолодження розплавів відбувається повільно і з постійною швидкістю, доки у розплаві не починаються фазові перетворення. Процесу охолодження розплаву відповідає верхня ділянка на усіх кривих охолодження. Фазові перетворення супроводжуються тепловими ефектами. Найбільш вірогідне фазове перетворення, що може відбуватися при охолодженні розплаву, - кристалізація. Вона супроводжується виділенням тепла у зовнішнє середовище, що може частково або повністю компенсувати втрати тепла при охолодженні сплаву. При цьому на кривих охолодження при температурі початку кристалізації відбувається зміна швидкості охолодження. Про це свідчить зміна нахилу кривої до осі абсцис у цей момент . Якщо з початком кристалізації склад рідкої фази залишається незмінним, кристалізація розплаву відбувається при сталій температурі (горизонтальні ділянки на кривих охолодження розплавів чистих компонентів, евтектичного розплаву). Якщо з початком кристалізації склад рідкої фази змінюється, температура у процесі кристалізації не лишається сталою. Це спостерігається при охолодженні двокомпонентних розплавів неевтектичного складу.

Наприклад, охолодження сплаву 1 (рис.2.2) до початку кристалізації відбувається з постійною швидкістю (ділянка 11' кривої охолодження). При температурі, що відповідає точці 1', починається кристалізація сплаву, тому що при цій температурі зменшується швидкість охолодження розплаву, про що свідчить зміна нахилу кривої охолодження. На початку кристалізації склад рідкої фази змінюється, з розплаву випадають кристали компоненту В. Склад рідкої фази при охолодженні двокомпонентного розплаву змінюється по лінії ліквідус (ділянка 1'Е), поки не досягне евтектичного (при температурі  $T_E$ ). Відтоді склад рідкої фази лишається незмінним до кінця кристалізації, з розплаву одночасно утворюються кристали обох компонентів (дві тверді фази), виділяється тепло в зовнішнє середовище, і температура до кінця кристалізації лишається незмінною (горизонтальна ділянка на кривій для сплаву 1).

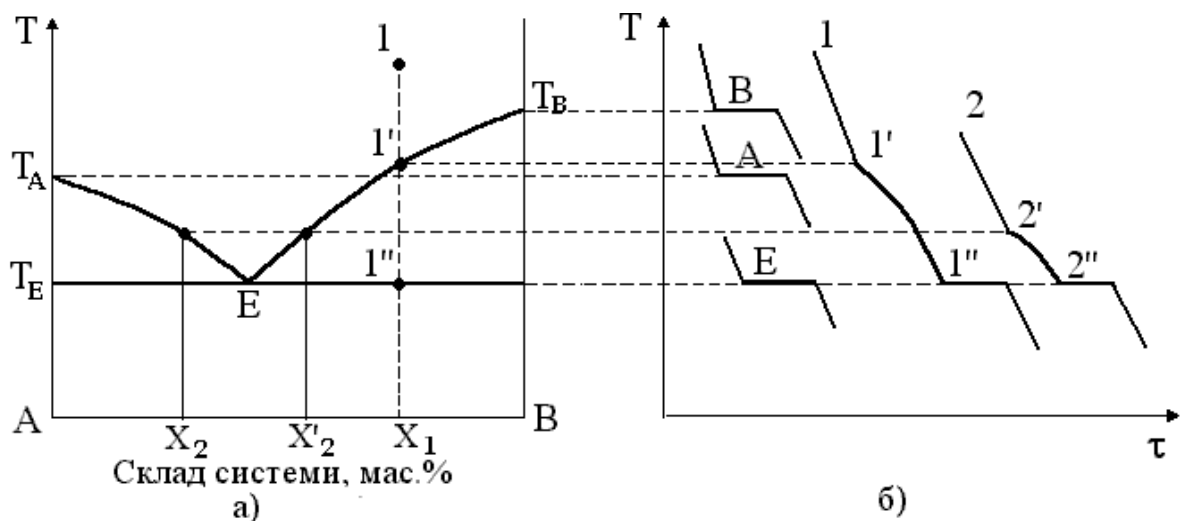


Рис.2.2. Діаграма стану двокомпонентної системи з простою евтектикою (а) та криві охолодження розплавів різного складу (б)

Нижня ділянка на кривих охолодження всіх сплавів після закінчення кристалізації відповідає охолодженню твердих сплавів з постійною швидкістю у відсутності фазових перетворень.

Отже, використовуючи криві охолодження сплавів відомого складу, можна визначити конфігурацію ліній ліквідус та солідус, досліджувати нові системи, будувати діаграми плавкості.

Аналіз кривих охолодження розплавів, побудованих за експериментальними даними, був покладений в основу методу **термічного аналізу** конденсованих систем. Його доцільно використовувати у тих випадках, коли визначення складу рівноважних фаз за допомогою хімічного або інших методів аналізу ускладнено високими температурами, утворенням нестійких сполук та іншими факторами.

**Метод термічного аналізу** полягає в отриманні експериментальним шляхом даних про температуру сплаву у процесі його повільного рівномірного охолодження, побудуванні за цими даними кривих охолодження та їхньому аналізу з метою визначення температур фазових перетворень та складу рівноважних фаз.

Наприклад, треба визначити склад сплаву за його кривою охолодження (сплав 2, рис.2.2). На кривій охолодження сплаву визначають температуру початку його кристалізації (температуру, при якій змінюється нахил кривої – т.2'). Переносять цю температуру на лінію ліквідус, і на осі складу знаходять варіанти складів сплаву, відповідні до температури початку їх кристалізації ( $X_2$  і  $X_2'$ ). Два варіанти складу розплаву можливі тоді, коли температура початку кристалізації невідомого сплаву потрапляє на обидві ділянки лінії ліквідус. У цьому випадку для однозначного визначення складу розплаву треба провести додаткові дослідження. До невідомого сплаву додають певну невелику кількість одного з чистих компонентів, нагрівають його до плавлення, а потім у процесі охолодження отримують температурні дані для побудовання нової кривої охолодження. Далі за допомогою кривої охолодження цього сплаву і діаграми стану системи визначають його склад, і, порівнюючи з даними для розплаву 2, роблять висновок про склад вихідного розплаву. Якщо ж температура початку кристалізації сплаву потрапляє на одну ділянку лінії ліквідус, його склад визначається однозначно.

**Задача :** Визначити масовий вміст кожного з компонентів у рідкій і твердій фазах системи, що завдана точкою К(рис. 2.1), якщо загальна маса системи становить 100 кг.

**Розв'язання:** Позначимо масу рідкої фази  $m_{\text{рід.}}$  через  $X$ , тоді маса твердої фази  $m_{\text{ТВ}}$  дорівнює  $(100 - X)$ . Замість відрізків  $K'K$  та  $K''K$  підставимо їхню довжину ( $u$  см, мм або м). За правилом важеля отримаємо рівняння

$$\frac{X}{100 - X} = \frac{3,5}{2}; \quad 2X = 3,5(100 - X); \quad 5,5X = 350; \quad X = 63,64 ;$$

$$m_{\text{рід.}} = 63,64 \text{ кг}; \quad m_{\text{ТВ}} = 100 - 63,64 = 36,36 \text{ кг}.$$

Масовий вміст компонентів А ( $m_{\text{A}}^{\text{P.}}$ ) і В ( $m_{\text{B}}^{\text{P.}}$ ) у розплаві :

$$m_{\text{A}}^{\text{P.}} = \frac{\% \text{мас. A}^{\text{P.}} \cdot m_{\text{P.}}}{100} = \frac{47 \cdot 63,64}{100} = 29,91 \text{ кг},$$

$$m_{\text{B}}^{\text{P.}} = m_{\text{P.}} - m_{\text{A}}^{\text{P.}} = 63,64 - 29,91 = 33,73 \text{ кг}.$$

Масовий вміст компонента В у твердій фазі ( $m_{\text{B}}^{\text{ТВ.}}$ ) дорівнює масі твердої фази, тому що остання складається з 100% В;  $m_{\text{B}}^{\text{ТВ.}} = m_{\text{ТВ.}} = 36,36$  кг. Масовий вміст компонента А у твердій фазі  $m_{\text{A}}^{\text{ТВ.}} = 0$ .

## 2.2. Діаграма стану двокомпонентної системи з утворенням стійкої хімічної сполуки, що плавиться конгруентно ( без розкладання)

У такій системі компоненти утворюють стійку хімічну сполуку, склад якої позначений на осі складу  $A_xB_y$  (рис.2.3). Формулу хімічної сполуки можна визначити, якщо розрахувати індекси « x » та « y »

$$X : Y = \frac{\text{мас.}\%A}{M_A} : \frac{\text{мас.}\%B}{M_B} , \quad ( 2.3 )$$

де  $M_A$  та  $M_B$  – молярні маси відповідно компонентів А і В, мас.% А та мас.% В – вміст компонентів А і В у сполуці  $A_xB_y$ , мас.%.

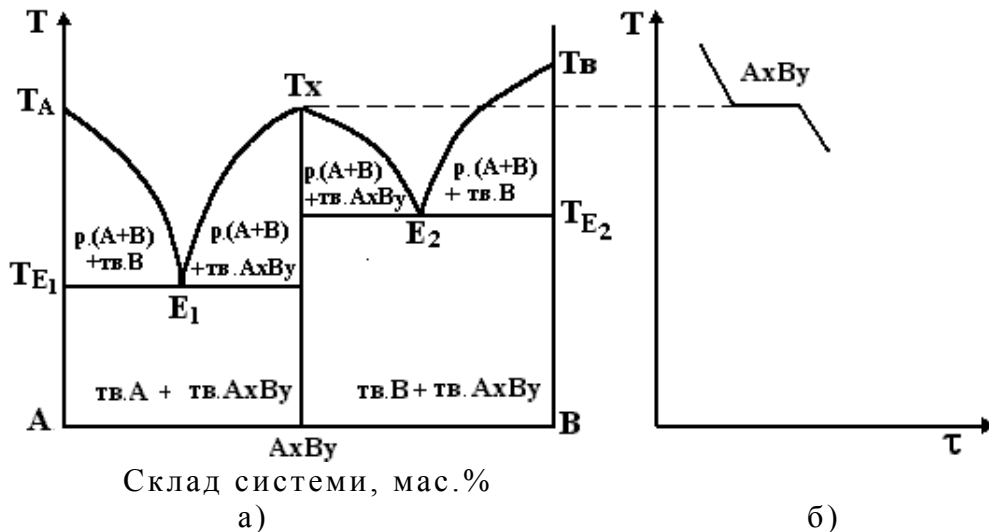
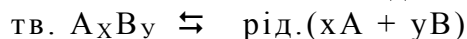


Рис.2.3. Діаграма стану двокомпонентної системи з утворенням стійкої хімічної сполуки ( а ) та крива охолодження розплаву складу  $A_xB_y$  ( б )

Ця сполука існує у твердому стані до температури  $T_x$ , при якій відбувається її плавлення та дисоціація на складові:

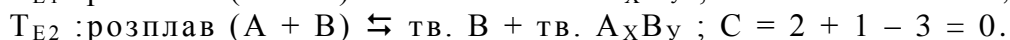
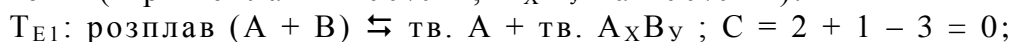


При охолодженні розплаву, що має склад, відповідний до хімічної сполуки, при температурі  $T_x$  у розплаві відбувається хімічна реакція утворення хімічної сполуки та її кристалізація. Процес відбувається при сталій температурі, тому що супроводжується виділенням тепла і склад рідкої фази у процесі кристалізації не змінюється.

Правило фаз стосовно розплаву складу  $A_xB_y$  при температурі  $T_x$  :  $C = 1 + 1 - 2 = 0$ . Кількість компонентів розраховують, віднімаючи кількість реакцій між компонентами від кількості індивідуальних речовин :  $K = 2 - 1 = 1$ . Кількість фаз – дві : розплав (  $A + B$  ) та тв.  $A_xB_y$ . Отже, точка  $T_x$  на діаграмі відповідає неваріантному стану системи.

$T_A E_1 T_x E_2 T_B$  – лінія ліквідус; ізотерми  $T_{E1}$  та  $T_{E2}$  – ділянки лінії солідус.

Ця діаграма складається з двох частин, у кожній з яких є свій евтектичний сплав – відповідно  $E_1$  та  $E_2$ . Кожній з евтектичних температур відповідає рівновага трьох фаз та неваріантний стан системи ( крім сплавів 100%  $A$ ,  $A_xB_y$  та 100%  $B$  ).



Прикладом двокомпонентних систем з утворенням стійкої хімічної сполуки є системи  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $Ca-Mo$ ,  $Zn-Mg$ ,  $Mg-Ca$ .

### 2.3. Діаграма стану двокомпонентної системи з утворенням нестійкої хімічної сполуки, що плавиться інконгруентно (з розкладанням)

Діаграма наведена на рис.2.4. Склад нестійкої хімічної сполуки позначено на осі складу  $A_xB_y$ . Хімічну формулу

сполуки визначають за рівнянням 2.8.

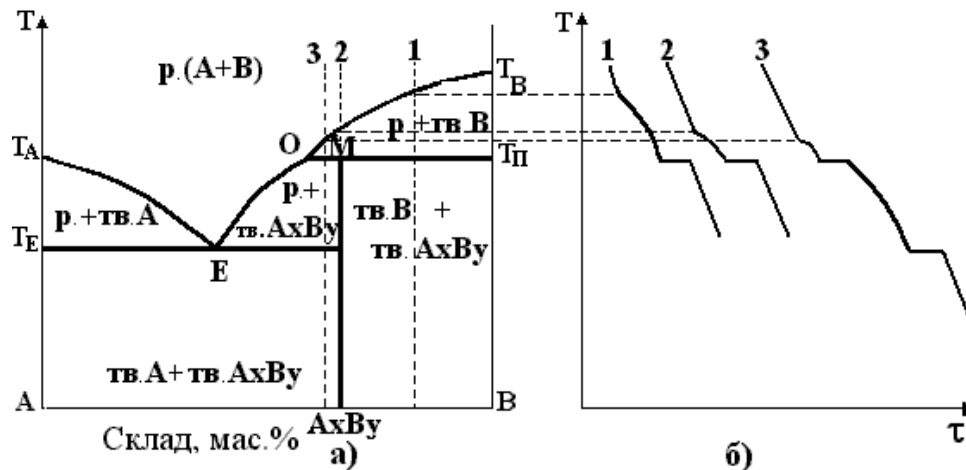
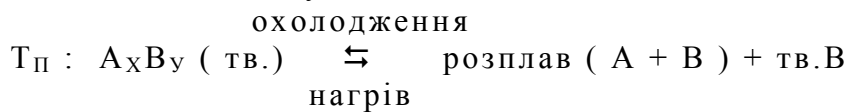


Рис.2.4. Діаграма стану двокомпонентної системи з утворенням нестійкої хімічної сполуки ( а ) та криві охолодження сплавів ( б )

Нестійка хімічна сполука існує у твердому стані до температури  $T_{\text{п}}$ , яка називається **перитектичною**. При цій температурі при нагріванні твердої сполуки відбувається реакція розкладання її на двокомпонентний розплав та кристали компонента В. При охолодженні розплавів, склад яких потрапляє на ділянку  $OT_{\text{п}}$ , відбувається зворотна реакція утворення хімічної сполуки з двокомпонентного розплаву та кристалів компоненту В.



Кожній точці (крім 100% В та т.О) на перитектичній лінії  $OT_{\text{п}}$  відповідає рівновага трьох фаз і нонваріантний стан системи.

$T_{\text{A}}EO_{\text{T}_{\text{B}}}$  – лінія ліквідус; ізотерми  $T_{\text{E}}$  та  $MT_{\text{п}}$  – ділянки лінії солідус.

Розглянемо хід кристалізації розплавів 1, 2, 3, склад яких потрапляє на ділянку  $OT_{\text{п}}$ . Першою кристалічною фазою, що утворюється при охолодженні цих розплавів, є кристали компонента В. При подальшому охолодженні розплавів при перитектичній температурі  $T_{\text{п}}$  відбувається перитектична реакція, внаслідок якої утворюється нестійка хімічна сполука  $A_xB_y$  з розплаву та кристалів компонента В (горизонтальна ділянка на кривих охолодження при  $T_{\text{п}}$ ). Через те, що система 1 містить у надлишку компонент В (порівняно до складу  $A_xB_y$ ), після закінчення перитектичної реакції і утворення хімічної сполуки частина кристалів компонента В не прореагує і залишиться без змін. Тому сплав 1 після закінчення перитектичної реакції буде складатися з двох кристалічних фаз ( $A_xB_y$  та В), які будуть охолоджуватися без подальших перетворень.

Склад розплаву 2 співпадає зі складом нестійкої хімічної сполуки. Тому при перебігу перитектичної реакції кристали компонента В і перитектичний розплав прореагують повністю і утворять лише одну тверду фазу – кристали хімічної сполуки  $A_xB_y$ , яка буде охолоджуватися далі без фазових перетворень.

Вміст компонента В у сплаві 3 менше, ніж у складі  $A_xB_y$ . Тому при перитектичній температурі кристали компонента В повністю витратяться

на утворення  $A_xB_y$ , а частина розплаву, що має склад, відповідний до т.О, буде у надлишку. При подальшому охолодженні з цього розплаву буде кристалізуватися сполука  $A_xB_y$ , а склад рідкої фази при кожній температурі можна визначити на лінії ліквідус (ділянка ОЕ). Кристалізація сплаву 3 закінчується при евтектичній температурі. При цьому склад розплаву та температура лишаються незмінними (нижня горизонтальна ділянка на кривій охолодження сплаву 3). При  $T_E$  з розплаву одночасно утворюються дві кристалічні фази - А та  $A_xB_y$ . Проекція точки перетину складу розплаву з лінією ліквідус на вісь температур визначає температуру початку кристалізації розплаву ( $T_{поч.}$ ), а з лінією солідус - температуру кінця кристалізації ( $T_{кін.}$ ). Проекція точки перетину складу розплаву з лінією ліквідус на вісь температур визначає температуру початку кристалізації розплаву ( $T_{поч.}$ ), а з лінією солідус - температуру кінця кристалізації ( $T_{кін.}$ ). Система перебуває у нонваріантному стані ( $C = 2 + 1 - 3 = 0$ ). Після закінчення кристалізації суміш кристалів охолоджується без фазових перетворень.

У системах з утворенням однієї хімічної сполуки (стійкої або нестійкої) усього може утворюватися 6 фаз - тв. А, тв. В, тв.  $A_xB_y$ , рідкий (А), рідкий (В), розплав (А + В), але одночасно співіснувати можуть лише 3 фази (згідно з правилом фаз  $C = 2 + 1 - \Phi$ ).

Прикладом системи з утворенням нестійкої хімічної сполуки є системи  $KCl - CuCl_2$ ,  $La_2O_3 - Al_2O_3$ ,  $CaF_2 - CaCl_2$ .

### **Лекція 3. Діаграми стану двокомпонентних систем з утворенням твердих розчинів заміщення та впровадження**

План лекції

1. Діаграма стану двокомпонентної системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому та твердому стані
2. Визначення теплоти плавлення чистого компонента
3. Діаграми стану двокомпонентних систем з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

1. **Діаграма стану двокомпонентної системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому та твердому стані ( з утворенням твердих розчинів заміщення)**

Необмеженою взаємною розчинністю у твердому стані характеризуються речовини, що мають однаковий тип та близькі параметри кристалічної решітки. Це ізоморфні суміші. Прикладом є системи  $Cu - Ni$ ,  $Ag - Au$ ,  $Fe - Ni$  та інші. При кристалізації ізоморфних сумішей утворюється лише одна кристалічна фаза ( рис.3.1). Це твердий розчин заміщення, у якому частки одного компонента заміщують у вузлах кристалічної решітки частки іншого компонента. Таким чином, кожний кристал твердого розчину складіться з обох компонентів, вміст яких може коливатися у широких межах.

$T_A1/T_B$  - лінія ліквідус, вище неї система перебуває у рідкому гомогенному стані.

$T_A 1'' T_B$  – лінія солідус, нижче якої система перебуває у твердому гомогенному стані.

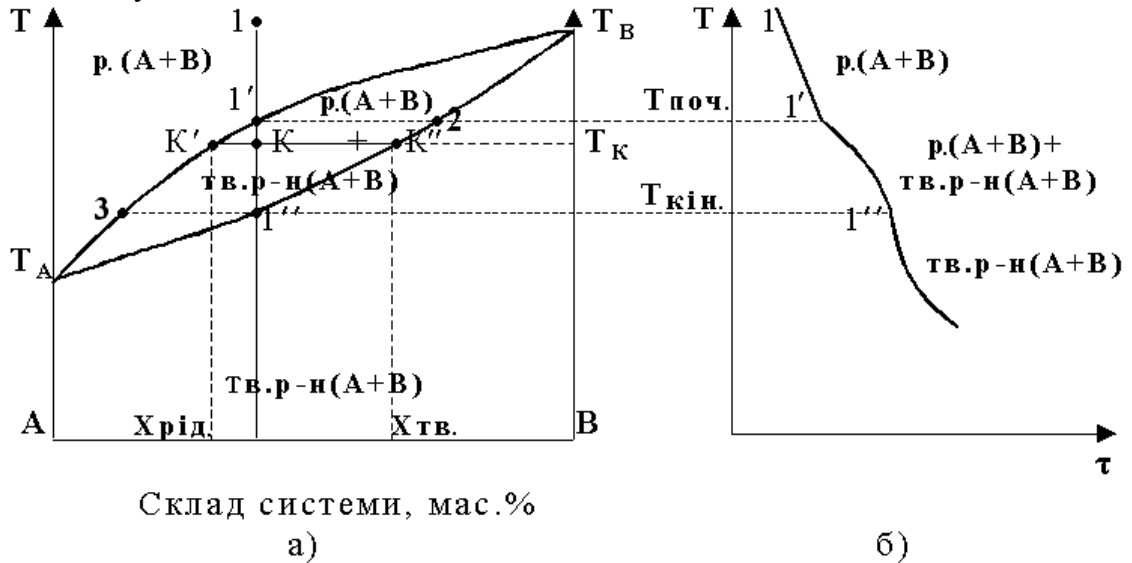


Рис.3.1. Діаграма стану двокомпонентної системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому та твердому стані ( а ) та крива охолодження двокомпонентного розплаву ( б )

Поле, що знаходиться між лініями ліквідус і солідус, містить 2 фази – розплав (A + B) та твердий розчин (A + B). У цьому полі система перебуває у гетерогенному стані.

Розглянемо кристалізацію розплаву 1, що містить обидва компоненти. Графічно хід кристалізації зображено на рис.3.1(б). Ділянка 11' на кривій відповідає процесу охолодження розплаву до початку кристалізації. Проекція точки перетину складу розплаву з лінією ліквідус на вісь температур визначає температуру початку кристалізації розплаву ( $T_{\text{поч}}$ ), а з лінією солідус – температуру кінця кристалізації ( $T_{\text{кін}}$ ). Ділянка 1'1'' на кривій охолодження відповідає процесу кристалізації розплаву. Система на протязі усього процесу містить дві фази – розплав (A+B) та кристали твердого розчину (A+B). Особливістю кристалізації розплавів у таких системах є те, що склад твердої і рідкої фаз у процесі кристалізації безперервно змінюється, тому і температура кристалізації буде змінюватися разом із складом фаз. На кривій охолодження даного розплаву відсутні горизонтальні ділянки. Склад твердого розчину при будь-якій температурі визначають на лінії солідус, рідкої – на лінії ліквідус. Склад перших кристалів, що утворюються з розплаву 1 при температурі початку кристалізації відповідає складу твердого розчину у т.2. Склад останньої краплі розплаву при температурі кінця кристалізації відповідає складу розплаву у т.3. Наприкінці кристалізації склад твердого розчину співпадає зі складом вихідного розплаву. Після закінчення кристалізації сплав охолоджується без будь-яких фазових перетворень (нижня ділянка кривої охолодження).

Склад рівноважних фаз у системі 1 при температурі  $T_K$ : т.К' визначає склад рідкої фази, проекція її на вісь складу –  $X_{\text{рід.}}$ ; т.К'' визначає склад твердої фази, проекція її на вісь складу –  $X_{\text{тв.}}$ . Правило важеля для т.К :

$$\frac{m_{\text{р.}}}{m_{\text{тв.}}} = \frac{K'K}{K''K}$$

Число ступенів вільності у полях діаграми:

$C_{\text{гом.}} = 2 + 1 - 1 = 2$  (верхня та нижня гомогенні області діаграми);

$C_{\text{гет.}} = 2 + 1 - 2 = 1$  (середня гетерогенна область діаграми).

Безваріантний стан система має лише у точках  $T_A$  та  $T_B$ , тому що ці точки відповідають стану однокомпонентної системи, що складається з двох рівноважних фаз (розплаву чистого компоненту та його кристалів),  $C = 1 + 1 - 2 = 0$ .

Якщо температури плавлення чистих компонентів не дуже розрізняються, на діаграмі плавлення (рис.3.2,а) можуть спостерігатися екстремальні точки (мінімум, максимум), у яких система при фазовому перетворенні складається з двох рівноважних фаз однакового складу. Кристалізація розплавів, склад яких відповідає екстремальним точкам на діаграмі, відбувається при сталій температурі ( рис.3.2,б).

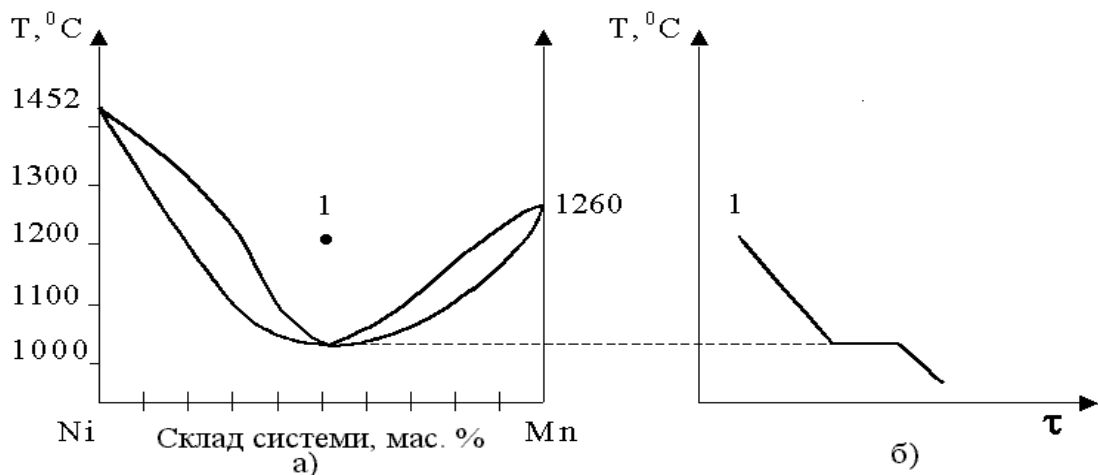


Рис.3.2. Діаграма стану системи Mn-Ni (а) та крива охолодження розплаву 1 (б)

## 2. Визначення теплоти плавлення чистого компонента

За допомогою діаграм плавкості можна визначати не тільки фазовий стан систем за певних умов і температури фазових перетворень. Згідно з інтегральною формою рівняння Шредера ( 2.9 ) можна за діаграмами стану розрахувати теплоту плавлення кожного з компонентів.

$$\Delta H_{\text{пл.А}} = \frac{R \cdot (T_{\text{пл.А}})^2 \cdot X_{\text{В}}^{\text{р}} \cdot (1-K)}{\Delta T_{\text{пл.}}}, \quad (3.1)$$

де  $\Delta H_{\text{пл.А}}$  – мольна теплота плавлення компонента А, Дж/моль;  
 $R$  – газова стала, Дж/моль·К;  $T_{\text{пл.А}}$  – температура плавлення компонента А, К;  $\Delta T_{\text{пл.}} = T_{\text{пл.А}} - T_{\text{пл.доп.}}$  – різниця температур плавлення компонента А та допоміжного сплаву, К;  $X_{\text{В}}^{\text{р}}$  – мольна частка компонента В у розплаві при температурі плавлення допоміжного сплаву;  $K = X_{\text{В}}^{\text{ТВ}} / X_{\text{В}}^{\text{р}}$ ;  $X_{\text{В}}^{\text{ТВ}}$  – мольна частка компонента В у твердій фазі при температурі плавлення допоміжного сплаву.

Допоміжний сплав обирають таким чином, щоб вміст компонента В у ньому складав не більше 10%, тобто поблизу чистого компонента А.

Розглянемо розрахунок теплоти плавлення міді у системі Cu – Pd (рис.3.3).



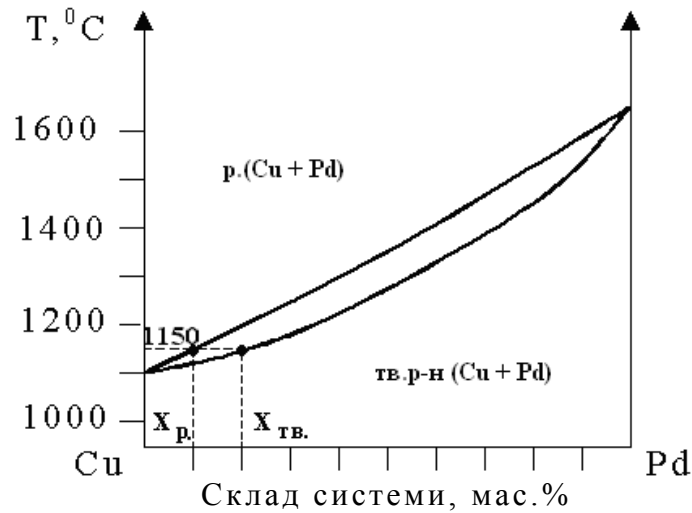


Рис.3.3. Діаграма стану системи Cu – Pd

$$\Delta H_{\text{пл. Cu}} = \frac{R \cdot (T_{\text{пл. Cu}})^2 \cdot X_{\text{Pd}}^{\text{P}} \cdot (1-K)}{\Delta T_{\text{пл.}}}$$

$T_{\text{пл. Cu}} = 1100 + 273 = 1373$  К. Допоміжний сплав – 10% Pd, 90% Cu. Температура плавлення допоміжного сплаву –  $1150^{\circ}\text{C}$  (1423 К). При температурі плавлення допоміжного сплаву склад твердої фази – 20% Pd, 80% Cu; склад розплаву – 10% Pd, 90% Cu.

Мольна частка паладію у розплаві

$$X_{\text{Pd}}^{\text{P}} = \frac{\frac{\text{мас.}\% \text{Pd}^{\text{P}}}{M_{\text{Pd}}}}{\frac{\text{мас.}\% \text{Pd}^{\text{P}}}{M_{\text{Pd}}} + \frac{\text{мас.}\% \text{Cu}^{\text{P}}}{M_{\text{Cu}}}} = \frac{\frac{10}{106,4}}{\frac{10}{106,4} + \frac{90}{63,54}} = 0,062.$$

Мольна частка паладію у твердій фазі:

$$X_{\text{Pd}}^{\text{TB}} = \frac{\frac{\text{мас.}\% \text{Pd}^{\text{TB}}}{M_{\text{Pd}}}}{\frac{\text{мас.}\% \text{Pd}^{\text{TB}}}{M_{\text{Pd}}} + \frac{\text{мас.}\% \text{Cu}^{\text{TB}}}{M_{\text{Cu}}}} = \frac{\frac{20}{106,4}}{\frac{20}{106,4} + \frac{80}{63,54}} = 0,13;$$

$$X_{\text{Pd}}^{\text{TB}} = \frac{\frac{\text{мас.}\% \text{Pd}^{\text{TB}}}{M_{\text{Pd}}}}{\frac{\text{мас.}\% \text{Pd}^{\text{TB}}}{M_{\text{Pd}}} + \frac{\text{мас.}\% \text{Cu}^{\text{TB}}}{M_{\text{Cu}}}} = \frac{\frac{20}{106,4}}{\frac{20}{106,4} + \frac{80}{63,54}} = 0,13;$$

$$K = \frac{X_{\text{Pd}}^{\text{TB}}}{X_{\text{Pd}}^{\text{P}}} = \frac{0,13}{0,062} = 2,1;$$

$$\Delta H_{\text{пл. Cu}} = \frac{8,31 \cdot 1373^2 \cdot 0,062 \cdot (1-2,1)}{1373-1423} = 21368 \text{ Дж/моль.}$$

Якщо у системі кристалізуються не тверді розчини, а чисті компоненти, рівняння Шредера має спрощений вигляд, тому що  $X_B^{TB} = 0$ ,  $K = 0$  :

$$\Delta H_{пл.А} = \frac{R \cdot (T_{пл.А})^2 \cdot X_B^{TB}}{\Delta T_{пл.}} \quad (3.2)$$

### 3. Діаграми стану двокомпонентних систем з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

Обмежена розчинність компонентів у твердому стані обумовлена тим, що ці компоненти здатні утворювати тверді розчини впровадження ( $\alpha$  і  $\beta$ ), в яких частки одного компонента розміщуються поміж вузлами кристалічної решітки другого компонента. Але об'єм цих порожнин є обмеженим, отже і взаємна розчинність у твердому стані виявляється обмеженою. При утворенні твердих розчинів впровадження атоми або молекули двох компонентів сильно розрізняються за своїми розмірами (наприклад, тверді розчини у металах металоїдів – бору, вуглецю, водню, азоту, сірки).

Розрізняють два типи діаграм з обмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому стані : з **евтектичним та перитектичним перетвореннями**. Перший тип діаграми властивий системам, що складаються з компонентів, які мають близькі температури плавлення, а тверді розчини являються стійкими при нагріванні до температури їхнього плавлення ( рис.2.12,а). Твердий розчин  $\alpha$  містить переважно компонент А і невелику кількість компонента В ( розчин компонента В у компоненті А ). Твердий розчин  $\beta$  містить

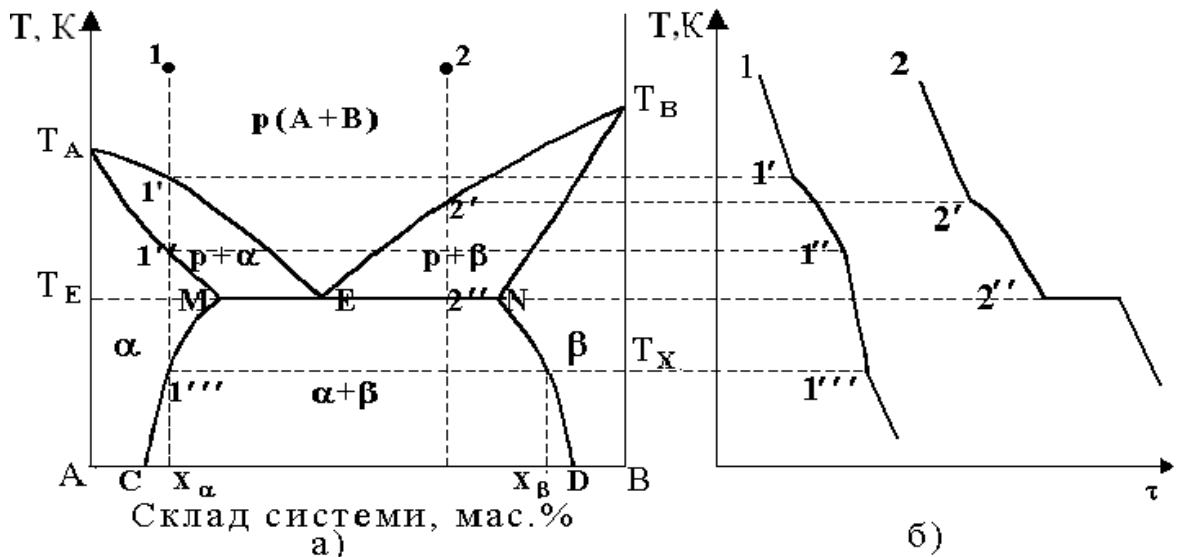


Рис.3.4. Діаграма стану двокомпонентної системи з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані з **евтектичним перетворенням** (а) та криві охолодження сплавів (б)

переважно компонент В і невелику кількість компонента А (розчин компонента А у компоненті В). Обмежена розчинність компонентів у твердому стані зображена на діаграмі лініями МС (розчинність В у А, склад  $\alpha$ ) та ND (розчинність А у В, склад  $\beta$ ). Зі зниженням температури взаємна розчинність компонентів зменшується.

$T_{AE}T_B$  – лінія ліквідус;  $T_{AM}NT_B$  – лінія солідус;  $T_E$  – евтектична температура, Е – евтектичний сплав.

Верхнє, ліве та праве поля діаграми містять кожне лише одну фазу - відповідно розплав (А+В), твердий розчин  $\alpha$  або  $\beta$ .

Кожне з цих полів відповідає гомогенному біваріантному стану системи ( $C=2+1-1=2$ ). Інші поля містять по 2 фази, отже відповідають гетерогенному моноваріантному стану системи ( $C = 2+1-2 = 1$ ).

Евтектична температура (лінія MN) характеризується рівновагою трьох рівноважних фаз – розплав (А+В)  $\rightleftharpoons \alpha + \beta$  та нонваріантним станом ( $C = 2+1-3=0$ ).

Розглянемо кристалізацію сплавів 1 та 2 (рис.2.12).

Температура початку кристалізації сплаву 1 відповідає температурі точки 1', а температура кінця кристалізації – температурі точки 1''. При охолодженні склад рідкої фази у процесі кристалізації змінюється по лінії ліквідус (ділянка  $T_{AE}$ ), а склад твердої фази – по лінії солідус (ділянка  $T_{AM}$ ). Після закінчення кристалізації сплав містить одну тверду фазу – твердий розчин впровадження ( $\alpha$ ), який охолоджується без фазових перетворень до т.1'''. Нижче цієї температури внаслідок зменшення розчинності компоненту В у компоненті А відбувається перекристалізація сплаву у твердому стані. Надлишок компонента В виділяється у вигляді твердого розчину  $\beta$ . При температурі  $T_X$  склад твердого розчину  $\alpha$  відповідає  $X_\alpha$  на осі складу, склад твердого розчину  $\beta$  -  $X_\beta$ . При подальшому охолодженні склад твердих фаз безперервно змінюється, склад  $\alpha$  - по лінії МС, склад  $\beta$  - по лінії ND.

При охолодженні сплаву 2 до т.2' відбувається зниження температури без фазових перетворень. Початок його кристалізації відповідає точці 2', кінець кристалізації – точці 2''. На ділянці кривої охолодження 2'2'' у системі присутні дві фази – розплав (А+В) і твердий розчин  $\beta$ . Склад твердого розчину визначається на лінії солідус (ділянка  $T_{BN}$ ), а склад розплаву – на лінії ліквідус (ділянка  $T_B$ ). Система цілком переходить у твердий стан при евтектичній температурі, коли з розплаву одночасно утворюються два тверді розчини -  $\alpha$  і  $\beta$ .

При охолодженні нижче температури  $T_E$  відбувається перекристалізація обох твердих розчинів, склад яких за будь якої температури визначається на лініях обмеженої розчинності МС (склад  $\alpha$ ) і ND (склад  $\beta$ ).

**Другий тип** двокомпонентної діаграми з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані з **перитектичним перетворенням** спостерігається тоді, коли температури плавлення чистих компонентів сильно розрізняються між собою, а один з твердих розчинів ( $\beta$ ) є стійким лише до певної температури (рис.3.5).

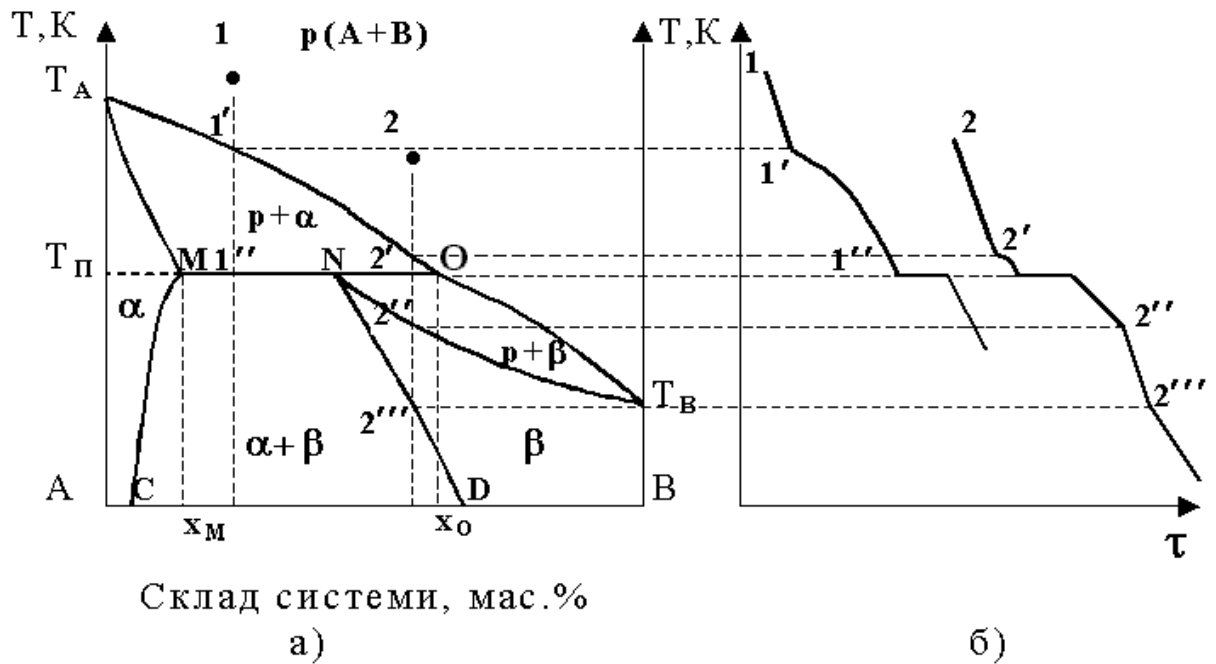


Рис.3.5. Діаграма стану двокомпонентної системи з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані з **перитектичним перетворенням** ( а ) та криві охолодження сплавів ( б )

Твердий розчин впровадження  $\beta$  існує нижче температури  $T_{\text{П}}$ , що називається **перитектичною**. При нагріванні до цієї температури він розкладається на розплав, склад якого визначається точкою  $O$  на лінії ліквідус ( $X_0$ ), та твердий розчин  $\alpha$ , склад якого визначається на лінії солідус у т.М ( $X_M$ ). При охолодженні розплавів при перитектичній температурі відбувається зворотна реакція утворення твердого розчину  $\beta$  з розплаву та твердого розчину  $\alpha$ . Ізотерна  $OM$  відповідає рівновазі трьох фаз і нонваріантному стану системи

$T_A O T_B$  – лінія ліквідус,  $T_A M N T_B$  – лінія солідус.  $MC$  та  $ND$  – лінії обмеженої розчинності компонентів у твердому стані ( $MC$  – розчинність компонента  $B$  в  $A$ ,  $ND$  – розчинність компонента  $A$  в  $B$ ).

Розглянемо процеси, що відбуваються при кристалізації систем, позначених на рис.3.5 точками 1 і 2.

Охолодження сплаву 1 до початку кристалізації відповідає ділянці  $11'$  на кривій охолодження. Температура точки  $1'$  на лінії ліквідус відповідає початку кристалізації сплаву. З розплаву утворюються кристали твердого розчину  $\alpha$ , склад яких при охолодженні визначається на лінії  $T_A M$ , а склад розплаву змінюється по лінії  $T_A O$ . На ділянці кривої охолодження  $1'1''$  у системі співіснують дві фази – твердий розчин  $\alpha$  та розплав ( $A+B$ ). При перитектичній температурі  $T_{\text{П}}$  відбувається утворення твердого розчину  $\beta$  з розплаву та кристалів  $\alpha$ . Під час перитектичної реакції склад розплаву залишається незмінним, тому на кривій охолодження цій температурі відповідає горизонтальна ділянка. На утворення твердого розчину  $\beta$  при перитектичній температурі рідка фаза витрачається повністю, а твердий розчин  $\alpha$  – частково. Після закінчення реакції система містить два твердих розчини –  $\alpha$  і  $\beta$ . Склад твердих розчинів при охолодженні нижче перитектичної

температури безперервно змінюється по лініях обмеженої розчинності компонентів у твердому стані (склад  $\alpha$  - по лінії MC, склад  $\beta$  - по лінії ND). Отже, охолодження твердих розчинів супроводжується їхньою перекристалізацією у твердому стані.

Хід кристалізації сплаву 2 дещо відрізняється від попереднього. При охолодженні цього сплаву до перитектичної температури відбуваються ті ж самі процеси – спочатку охолодження розплаву (ділянка 22' на кривій охолодження), потім – кристалізація твердого розчину  $\alpha$  ( $2'T_p$ ). Кількість кристалів  $\alpha$ , що утворяться до перитектичної температури  $T_p$ , є незначною порівняно до кількості розплаву. Тому при перебігу перитектичної реакції кристали  $\alpha$  витратяться повністю, а розплав – лише частково. Перитектична реакція відбувається при сталій температурі (горизонтальна ділянка на кривій охолодження). Після її закінчення система 2 складається з твердого розчину  $\beta$  і розплаву (A+B). При подальшому охолодженні триває кристалізація розплаву з утворенням твердого розчину  $\beta$ . Склад розплаву при охолодженні змінюється по лінії ліквідус (ділянка  $OT_B$ ), склад твердого розчину  $\beta$  - по лінії солідус (ділянка  $NT_B$ ). Кристалізація розплаву закінчується у точці 2'' на лінії солідус, після чого система 2 складається лише з одної твердої фази – твердого розчину  $\beta$ . Подальше охолодження відбувається до  $t.2'''$  без фазових перетворень (ділянка 2''2''' на кривій охолодження). Нижче  $t.2'''$  внаслідок зменшення взаємної розчинності компонентів у твердому стані, відбувається перекристалізація твердого розчину  $\beta$  з утворенням другої твердої фази - твердого розчину  $\alpha$ . Процес охолодження твердих розчинів нижче  $t.2'''$  супроводжується зміною їхнього складу по лініях обмеженої розчинності компонентів у твердому стані. У процесі перекристалізації при зниженні температури вміст розчиненого компонента у складі твердих розчинів зменшується.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Щеглова І.С., Масленко С.М. Розчини та фазові рівноваги: Навчальний посібник / І.С. Щеглова, С.М.Масленко. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2006. – 68 с.
2. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия / Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. – М.: Металургия, 1987. – 688 с.
3. Голиков Г.А. Руководство по физической химии / Голиков Г.А. – М.: Высшая школа, 1988. – 384 с.
4. Методические указания и задания для самостоятельной работы по дисциплине «Физическая химия»/раздел «Фазовые равновесия в гетерогенных системах»/для студентов всех специальностей/ В.П.Тысячный, В.С.Баркалов, И.В.Васильева и др. – Днепропетровск: ГМетАУ, 1998. – 80с.