

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ»

А. Б. Липин, В. А. Липин

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2015

Учебное издание

Липин Аполлон Борисович
Липин Вадим Аполлонович

Фазовые диаграммы

Учебное пособие

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Компьютерная верстка И.Р. Сердобинцева

Темплан 2015 г., поз. 97

Подп. к печати 30.11.15

Формат 60х84/16. Бумага тип. №1.

Печать офсетная. 6,25 печ. л.

6,25 уч.-изд. л. Тираж 100 экз.

Изд. № 97. Цена «С». Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического
университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

УДК 541.123(075.8)

ББК 24.1я7

Л 840

Липин А. Б., Липин В. А. Фазовые диаграммы: учеб. пособие.- СПб.: СПбГТУРП, 2015. - 106 с.

Рассмотрены принципы анализа, построения и использования диаграмм состояния одно-, двух- и трехкомпонентных конденсированных систем, некоторые структурные аспекты формирования фаз. Значительная часть диаграмм состояния представляет собой конкретные объекты материаловедения.

Главное внимание уделено наглядности и высокой информативности диаграмм состояния, что обусловило их широкое применение в прикладных науках: химической технологии, металловедении, минералогии, технологии материалов и др.

Учебное пособие предназначено студентам технических вузов и факультетов, обучающихся по химическим и технологическим специальностям. Может быть полезно для аспирантов, научных и инженерно-технических работников химических предприятий, проектных и исследовательских организаций.

Рецензенты:

д-р хим. наук, проф. кафедры СПбГИТМО хим. факультета А. А. Слободов;
канд. хим. наук, доц. кафедры неорганической химии СПбГТУРП М. А. Радин

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

Редактор и корректор Н. П. Новикова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2015 г., поз. 97

Подп. к печати 30.11.15. Формат 60х84/16. Бумага тип. №1. Печать офсетная. Печ. л. 6,25. Уч.-изд. л. 6,25. Тираж 100 экз. Изд. № 97. Цена «С». Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

© Санкт-Петербургский государственный
технологический университет растительных
полимеров, 2015

© Липин В. А., 2015

ВВЕДЕНИЕ

При изучении свойств реальных гетерогенных систем широко используется метод, получивший название "физико-химический анализ", основанный на графическом изображении зависимости между составом и свойствами системы с помощью диаграмм состояния. В большинстве случаев их строят по экспериментальным данным (например, по кривым охлаждения), применяя специальную технику исследования. Диаграммы позволяют изучать до 140 физических и химических свойств системы.

Наиболее распространены диаграммы состояния, характеризующие зависимость между исходным составом систем и температурой фазовых превращений, протекающих в этих системах. Изучение подобных диаграмм позволяет легко определить такие свойства, как, например, взаимная растворимость компонентов системы в различных агрегатных состояниях, наличие у них полиморфных превращений, состав и свойства химических соединений, образованных компонентами, температура и давление всех фазовых превращений в системах заданного состава, изменение состава и относительного массового количества находящихся в равновесии фаз при изменении температуры или давления, выбрать состав наиболее легкоплавкой или тугоплавкой системы и т. д.

При составлении настоящего учебного пособия авторы стремились максимально следовать традициям школы физико-химического анализа Н. С. Курнакова. Вместе с тем, учитывались современные требования образовательных стандартов и терминологии.

Авторы благодарны рецензентам за ряд ценных замечаний, сделанных при просмотре рукописи.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термодинамическая система – это любое пространство, ограниченное действительными или воображаемыми границами, состоящее из одного или нескольких объектов, в котором происходит массо- и теплообмен между составляющими объектами или с внешней средой, смежной с границами системы. В равновесной термодинамике рассматриваются термодинамические системы (нет обмена ни веществом, ни энергией со средой) и замкнутые термодинамические системы (нет обмена веществом со средой).

Термодинамическая система характеризуется совокупностью физических величин, однозначно определяющих состояние системы и называемых *термодинамическими параметрами* – температурой, давлением, концентрацией компонентов и др.

Гомогенная система (от греч. *homogenes* – *однородная*) – это термодинамическая система, химический состав и физические свойства во всех частях которой одинаковы или меняются непрерывно, без скачков (между частями системы нет поверхностей раздела). В гомогенной системе из двух и более химических компонентов каждый компонент распределен в массе другого. Составные части гомогенной системы нельзя отделить друг от друга механическим путем. Примеры гомогенных систем: лед, жидкие или твердые растворы, смесь газов и др.

Вещество – гомогенная физическая субстанция, имеющая определенный химический состав.

Индивидуальное вещество – вещество, которое существует самостоятельно и его можно выделить из системы.

Гетерогенная система (*неоднородная*) – это термодинамическая система, состоящая из нескольких фаз, между которыми имеются видимые границы раздела.

Фаза – гомогенная часть системы, отделенная от других частей физическими границами (определение 1).

Фаза – однородная часть гетерогенной системы, имеющая во всех точках одинаковые состав и физико-химические свойства и отличающаяся от других фаз по составу и свойствам или только по свойствам (определение 2).

Раствор – гомогенный материал, не имеющий определенного состава (определение 1).

Раствор – однофазная система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов. Один из компонентов является растворителем, а другие компоненты – растворенными веществами (определение 2).

Компонентами системы называются индивидуальные вещества, наименьшего числа которых достаточно для образования и выражения состава всех фаз данной системы. *Число компонентов системы* – число индивидуальных веществ минус число уравнений, их связывающих.

Число степеней свободы (вариантность) системы – число независимых способов, которыми можно изменить состояние системы. Эти способы заключаются в изменении температуры и давления, а также состава любых растворов (газообразных, жидких или твердых), которые в данной системе существуют в виде фаз (определение 1).

Число степеней свободы (вариантность) системы – число независимых переменных (параметров), численные значения которых могут меняться в определенных пределах без нарушения равновесия между данными фазами, т.е. это независимые параметры системы находящейся в термодинамическом равновесии, которые могут принимать произвольные значения, причем число фаз не изменяется. Все остальные параметры – их функции (определение 2).

Правило фаз Гиббса – метод классификации всех систем, находящихся в равновесии. Это единый принцип, применимый ко всем системам, находящимся в состоянии равновесия.

Правило фаз Гиббса определяет соотношение между числом независимых компонентов, числом фаз и степеней свободы системы при равновесии.

Гиббс установил, что для любой системы, находящейся в равновесии, сумма числа фаз и числа степеней свободы больше числа компонентов на 2. Число фаз + Число степеней свободы = Число компонентов + 2, или $\Phi + F = K + 2$ или $\Phi \leq K + 2$. Это и есть правило фаз. Например, система, содержащая лед, воду и пары воды, состоит из трех фаз, но лишь из одного компонента – воды, поскольку любые две фазы можно получить из третьей фазы.

Пусть компонент «вода» (в ее разных формах) находится в цилиндре с подвижным поршнем, позволяющим изменять давление, т. е. цилиндр с водой помещен в термостат, температуру в котором можно менять.

Если присутствует только одна фаза, то можно произвольно в широких пределах изменять как температуру, так и давление, следовательно, число степеней свободы (вариантность) равно 2. Можно изменять в известных пределах как температуру, так и давление (каждое независимо от изменения другого), что не вызовет изменения числа или вида фаз системы. Жидкая вода, например, может находиться при любой температуре между точками замерзания и кипения и подвергаться давлению в пределах между образованием паровой фазы (понижение давления до давления насыщенного пара при данной температуре).

Если в системе присутствуют две фазы, то давление автоматически определяется температурой; число степеней свободы уменьшается до 1. Так, чистые пары воды, находящиеся в равновесии с жидкой водой, имеют при данной температуре вполне определенное давление, а именно давление насыщенного водяного пара при данной температуре.

Если в равновесии находятся три фазы – лед, вода и пары воды, то как температура, так и давление должны быть строго определенными, в этом

случае число степеней свободы равно нулю. Такие условия соответствуют тройной точке льда, воды и паров воды. Это наблюдается при температуре $+0,0099\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $0,0060\text{ атм}$ (температура $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ отвечает равновесию между льдом и водой, насыщенным воздухом при давлении 1 бар). Для подобной системы с одним компонентом сумма числа фаз и степеней свободы равна *трем*.

Диаграмма состояния системы – диаграмма, выражающая зависимость возможных состояний системы от ее параметров (температура, давление, концентрация компонентов). Каждому конкретному состоянию системы на диаграмме отвечает определенная точка, называемая *фигуративной точкой*.

2. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Поскольку однокомпонентные (унарные) системы графически отражают свойства одного вещества, простого или сложного, химический состав которого постоянен, и на его свойства оказывают влияние лишь внешние независимые переменные – температура и давление, диаграммы состояния таких систем могут быть изображены на плоскости в координатах P – T (давление–температура) или P – V (давление–объем). В соответствии с правилом фаз Гиббса максимальное число фаз, находящихся в равновесии в однокомпонентных системах, $\Phi_{\max} = K + n = 1 + 2 = 3$. Эти фазы могут сосуществовать лишь при строго фиксированных параметрах, поскольку данная система не имеет степеней свободы.

На рис. 1 в качестве примера представлена простейшая объемная диаграмма состояния однокомпонентной системы CO_2 , а также ее проекции в координатах P – V , T – V и P – T . Проекция P – T , представленная на рис. 2, наиболее часто применяется на практике. Наклонные линии OA , OK и OB разделяют диаграмму на три поля, показывающие области существования, т. е. пределы температур и давлений, трех устойчивых агрегатных состояний вещества – твердого, жидкого и газообразного. В каждом из этих состояний система имеет две степени свободы. На линиях диаграммы в равновесии находятся две фазы: на линии испарения (или конденсации) OK – газ и жидкость, на линии плавления (или кристаллизации) OA – жидкая и твердая фазы, на линии возгонки (сублимации) OB – твердая фаза и пары. Поскольку при равновесии двух фаз однокомпонентная система имеет только одну степень свободы, каждая линия диаграммы показывает зависимость температуры соответствующего фазового превращения от внешнего давления или давления насыщенных паров над жидкой (линия OK) или твердой (линия OB) фазами. Наклон этих линий определяется соотношением плотностей фаз, находящихся в равновесии.

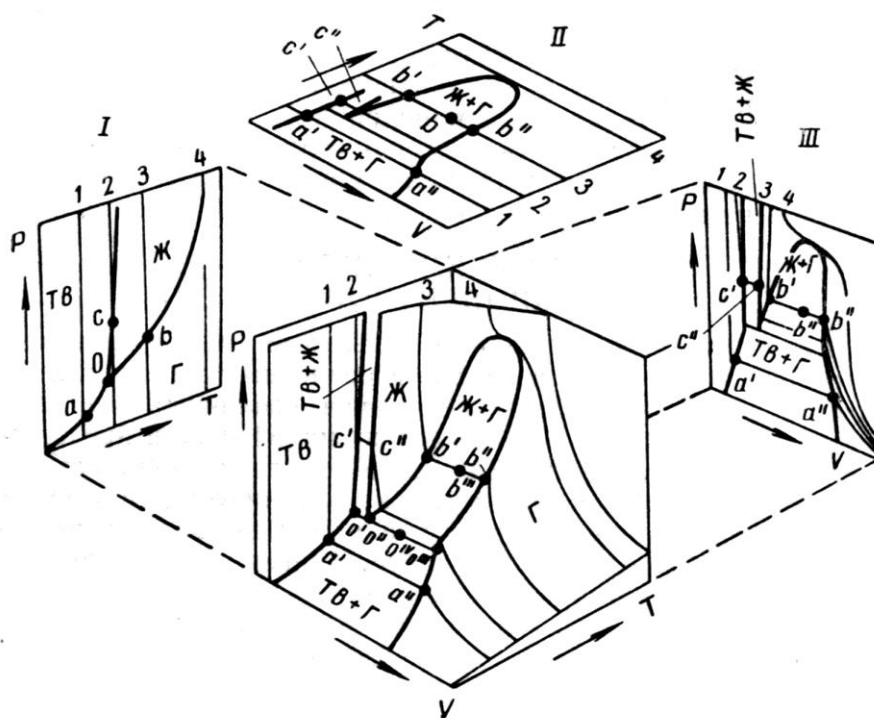


Рис. 1. Проекция пространственной диаграммы состояния однокомпонентной системы в координатах давление P , температура T , объем V : Тв – твердая фаза; Ж – жидкость; Г – газ

Как следует из уравнения Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H} = \frac{T(\rho_1 - \rho_2)}{\Delta H\rho_1\rho_2} M,$$

где M – молекулярная масса, при испарении, плавлении или возгонке вещества и других процессов, протекающих с поглощением тепла, т.е. при положительном значении величины теплоты этих процессов ΔH , знак производной dT/dP , определяющий наклон кривых на диаграмме, зависит только от знака разности плотностей ρ исходной (ρ_1) и конечной (ρ_2) фаз. Если $\rho_1 > \rho_2$, то $dT/dP > 0$ (рис. 3, а), если же $\rho_1 < \rho_2$, то $dT/dP < 0$ (рис. 3, б). В первом случае с ростом давления температура фазового превращения увеличивается, а во втором уменьшается.

Точку O , в которой пересекаются три линии фазовых переходов (см. рис. 2), называют *тройной точкой*, показывающей температуру T_0 и давление P_0 , при которых могут сосуществовать в невариантном (безвариантном) равновесии одновременно три фазы ($F = 0$).

Пользуясь подобными диаграммами, можно проследить за всеми изменениями свойств системы при изменении параметров ее состояния. Например, из диаграммы, представленной на рис. 2, следует, что при внешнем постоянном давлении P_1 в точке 1 вещество находится в твердом

состоянии, причем давление насыщенных паров над твердой фазой при заданной температуре равно $P_{ТВ}$.

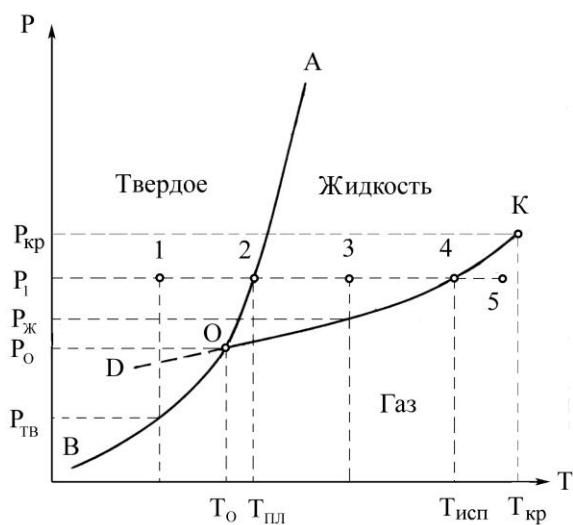


Рис. 2. Диаграмма состояния однокомпонентной системы (CO_2) в координатах давление P – температура T

величина равна $P_{ж}$, а в точке 4 становится равным внешнему давлению. При температуре, соответствующей точке 4, начинается и заканчивается ($F = 0$) кипение жидкости, после чего остается одна фаза – газ, а система приобретает одну степень свободы, температура газа растет (точка 5).

При нагревании вещества и заданном постоянном давлении фигуративная точка системы перемещается по горизонтальной прямой вправо, и в точке 2 (см. рис. 2) происходит его плавление, причем температура при этом остается постоянной, так как по правилу фаз Гиббса число степеней свободы двух фаз $F = K + n - \Phi = 1 + 1 - 2 = 0$ до тех пор, пока одна из фаз полностью не превратится в другую, в данном случае твердая в жидкую. Далее от точки 2 до точки 4 нагревается жидкая фаза, при этом непрерывно возрастает по линии OK давление ее насыщенного пара. В точке 3 его величина равна $P_{ж}$, а в точке 4 становится равным внешнему давлению. При температуре, соответствующей точке 4, начинается и заканчивается ($F = 0$) кипение жидкости, после чего остается одна фаза – газ, а система приобретает одну степень свободы, температура газа растет (точка 5).

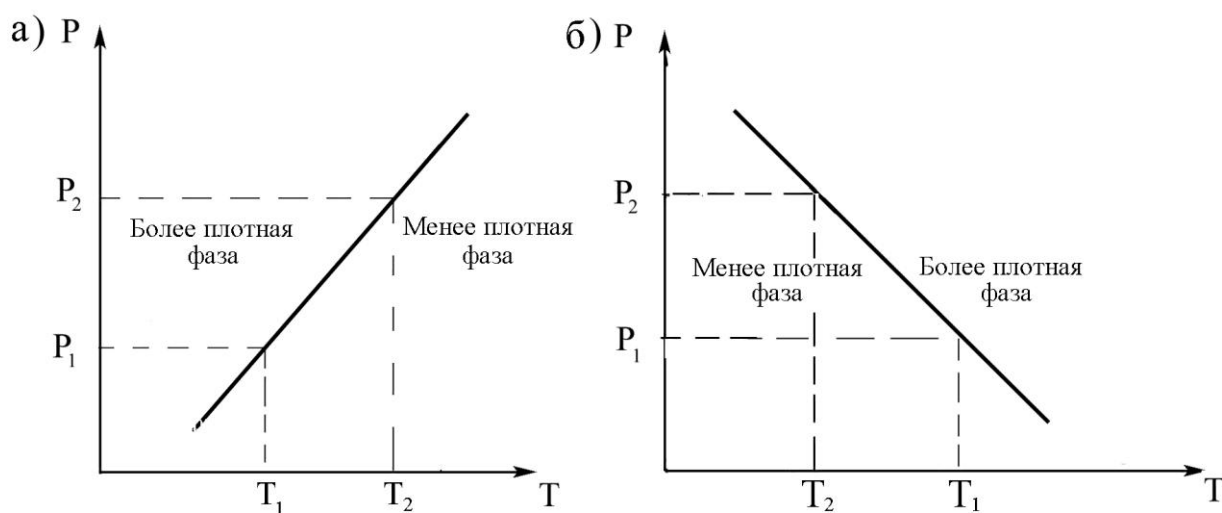


Рис. 3. Зависимость наклона кривых фазовых переходов от соотношения плотностей фаз ρ : а – $\rho_{исх} > \rho_{кон}$, $dT/dP > 0$; б – $\rho_{кон} > \rho_{исх}$, $dT/dP < 0$

Линия испарения OK обрывается в критической точке K , которой соответствуют критические параметры – критическое давление $P_{кр}$ и критическая температура $T_{кр}$.

При охлаждении пара и постоянном давлении P_1 в точке 4 происходит его конденсация, далее охлаждается жидкость, которая в точке 2 должна

закристаллизоваться или перейти в метастабильное состояние в виде переохлажденной жидкости с последующей ее кристаллизацией.

Левее тройной точки O на диаграмме имеется пунктирное продолжение линии $OK-OD$, показывающее давление пара над переохлажденной жидкостью. При данных условиях эта фаза находится в неустойчивом, метастабильном состоянии и со временем или при внешних воздействиях (интенсивное перемешивание, введение небольшого количества кристаллов твердой фазы) переходит в состояние устойчивое, в данном случае твердое. Подобные пунктирные линии часто можно видеть также на диаграммах состояния компонентов, представленных различными кристаллическими модификациями. Переход одной модификации в другую обычно происходит очень медленно и сопровождается поэтому длительным сохранением метастабильных при данных параметрах твердых фаз, переходящих в устойчивые фазы лишь после длительной выдержки. При этом различают два типа полиморфных превращений:

1) энантиотропные, при которых возможен непосредственный взаимный переход одной фазы в другую, т. е. обе модификации в определенных условиях стабильны;

2) монокотропные, при которых самопроизвольный переход твердых фаз возможен лишь в одном направлении, а обратный переход осуществляется более сложным путем.

При изменении кристаллических модификаций компонента на линиях плавления и возгонки появляются изломы и линии превращения одной модификации в другую, показывающие, как влияет внешнее давление на температуру этих фазовых превращений. Наклон таких линий также зависит от различия плотностей этих кристаллических модификаций (см. рис. 3). Кроме того, на диаграмме появляются новые тройные точки, где находятся в невариантном равновесии три фазы.

ЗАДАЧИ

Используя поля на диаграмме состояния углерода (рис. 4), ответьте на следующие вопросы:

1. Какая из модификаций углерода устойчива при низком давлении, а какая при высоком?

2. Как влияет повышение давления на температуру превращения графита в алмаз?

3. Какая из модификаций углерода имеет большую плотность?

4. Почему при снижении давления до атмосферного алмаз не превращается в графит?

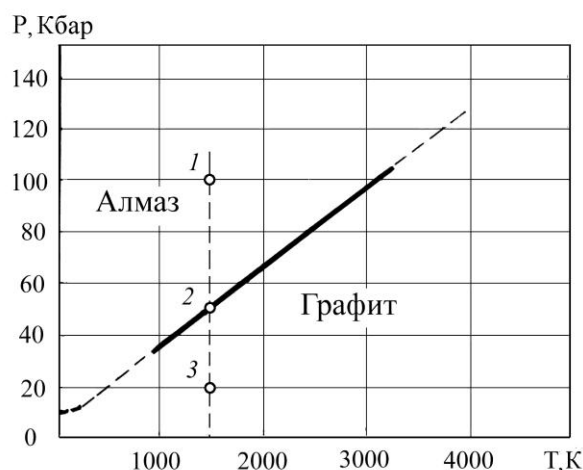


Рис. 4. Диаграмма состояния углерода в координатах $P-T$:

---- — теоретические значения,
—— — экспериментальные значения
(1 Кбар = $1 \cdot 10^8$ Па = 986,9 атм)

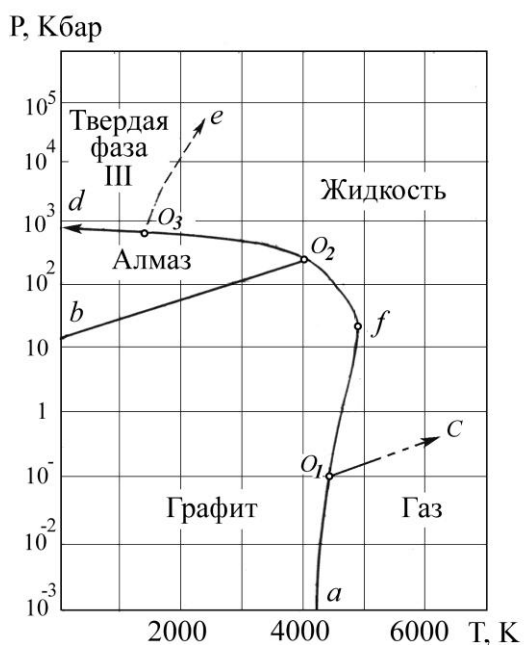


Рис. 5. Диаграмма состояния углерода в широком интервале давлений и температур
(1 Кбар = $1 \cdot 10^8$ Па = 986,9 атм)

Исходя из диаграммы состояния воды при низком давлении (рис. 6), выполните следующие задания:

9. Скопируйте и обозначьте поля диаграммы. Назовите каждую из наклонных линий, определите, каким фазам они соответствуют и каково соотношение плотностей этих фаз. Какое число степеней свободы имеет вода на полях диаграммы, на линиях и в тройной точке?

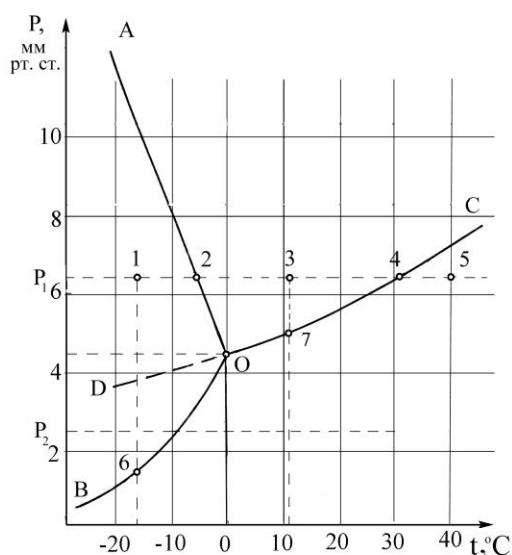


Рис. 6. Диаграмма состояния воды при низком давлении
($P_0 = 4,6$ мм рт. ст.,
 $t_0 = 0,0076$ °C)

Используя диаграмму состояния углерода (рис. 5), ответьте на следующие вопросы:

5. Сколько точек невариантных равновесий на диаграмме состояния углерода имеется в области исследованных температур и давлений и каким фазам они соответствуют?

6. Какова последовательность фазовых превращений, происходящих с графитом при повышении давления от 1 до 10^4 Кбар при различных температурах?

7. Как меняется соотношение между плотностью графита и жидкой фазы при повышении давления?

8. Какая из кристаллических модификаций углерода имеет меньшую плотность, чем жидкий углерод?

10. Определите, какие фазовые превращения будут происходить с водой, если: а) охлаждать пар под давлением P_1 (от точки 5 до точки 1)? б) повышать давление водяного пара при температурах -17 и 11 °C?

11. Ниже какого давления вода ни при каких температурах не может существовать в жидком состоянии? Какие изменения, судя по диаграмме, должны происходить с головой кометы из льда при ее приближении к Солнцу и при последующем удалении от него? Давление считать равным P_2 .

Скопируйте и обозначьте поля диаграммы состояния воды при высоких давлениях (рис. 7), тройные точки, определите, какие фазы находятся в

равновесии на каждой линии диаграммы и тройных точках. Ответьте на вопросы и выполните следующие задания:

12. Сколько кристаллических модификаций имеет лед в пределах изученных давлений и температур? Какая из этих модификаций имеет наименьшую и какая наибольшую плотность?

13. Докажите, что лед, образованный при атмосферном давлении, имеет меньшую плотность, чем жидкая вода. Какая из кристаллических модификаций льда тяжелее воды и какая имеет наибольшую плотность? Какие фазы существуют в точках 1–7?

14. Опишите последовательность фазовых превращений: а) при сжатии обычного льда I от 0 до 25 Кбар при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) при нагревании льда II от температуры -80 до $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ под давлением 2,5 Кбар.

На диаграмме состояния серы (рис. 8), укажите линии фазовых превращений, определите, какие фазы находятся в равновесии на этих линиях и в тройных точках диаграммы. Ответьте на вопросы и выполните следующие задания:

15. Сколько кристаллических модификаций имеет сера? Какая модификация имеет наибольшую плотность? Какие фазовые превращения будут происходить под давлением P_1 при повышении температуре от точки 1 до точки 7, при температуре $117\text{ }^{\circ}\text{C}$ и повышении давления от точки 8 до точки 3.

16. Докажите, что любая кристаллическая модификация твердой серы имеет большую плотность, чем жидкая. Какая модификация серы кристаллизуется из расплава при давлении выше 1288 атм?

На диаграмме состояния фосфора (рис. 9) определите, какие состояния фосфора являются устойчивыми и какие метастабильными. Ответьте на следующие вопросы:

Р, Кбар

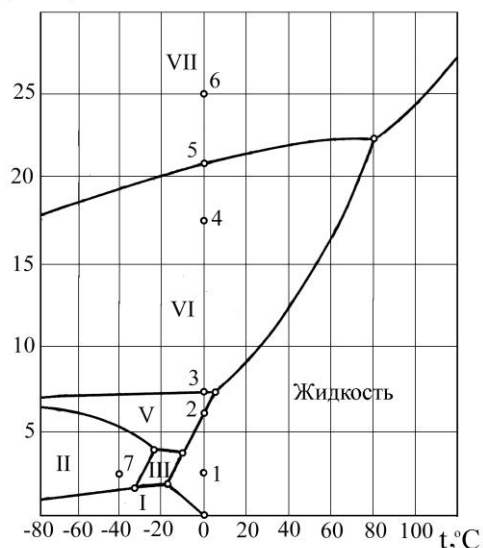


Рис. 7. Диаграмма состояния воды при высоком давлении (1 Кбар = $1 \cdot 10^8$ Па = 986,9 атм)

Р, атм

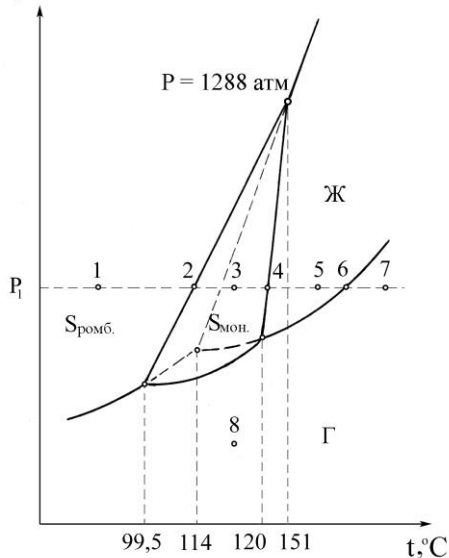


Рис. 8. Диаграмма состояния серы

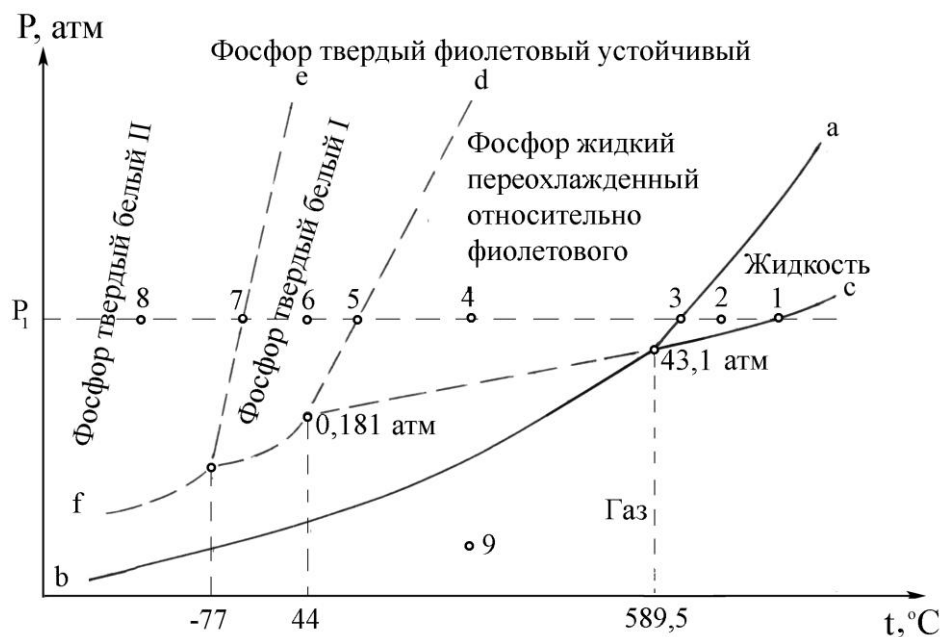


Рис. 9. Диаграмма состояния фосфора

17. Сколько кристаллических модификаций имеет фосфор, каким образом можно получить каждую из них? Приведите пример монотропного полиморфного превращения фосфора.

18. В каком состоянии, жидком или твердом, фосфор имеет большую плотность? Ответ следует обосновать.

19. Какие фазы находятся в неинвариантных равновесиях в этой системе?

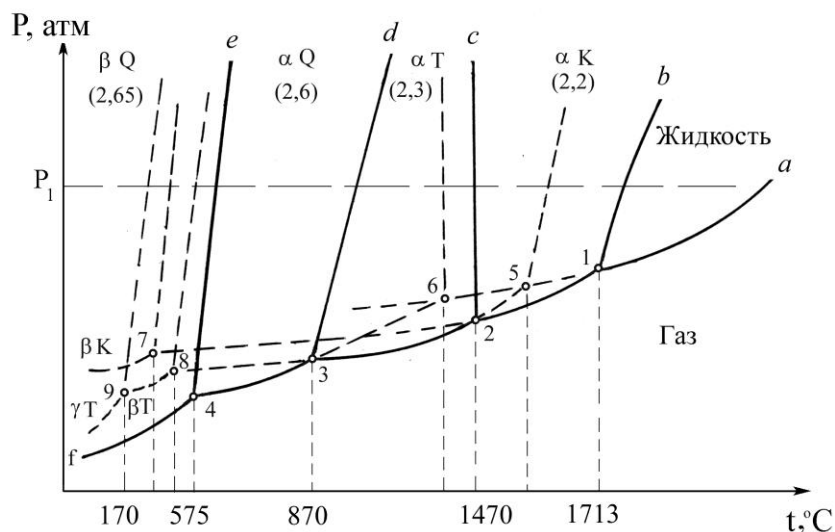


Рис. 10. Диаграмма состояния SiO_2 при низком давлении (масштаб искажен)

На рис. 10 приведена диаграмма состояния SiO_2 , в скобках указана плотность соответствующих модификаций: Q–кварц, T–тридимит, K–кристобалит. Пользуясь диаграммой, ответьте на следующие вопросы:

20. Сколько стабильных и метастабильных кристаллических модификаций имеет SiO_2 в фигуративных точках 1 – 9?

21. Какие тройные точки соответствуют устойчивым и неустойчивым нонвариантным равновесиям, какие фазы сосуществуют в каждой из этих точек?

22. Опишите последовательность фазовых переходов: а) при нагревании низкотемпературного β -кварца при постоянном давлении P_1 до образования жидкой фазы (расплава); б) при длительном равновесном охлаждении расплавленного SiO_2 до температуры ниже 170°C ; в) при быстром неравновесном охлаждении расплава (все варианты). Давление постоянно и равно P_1 .

Укажите, какие фазы находятся в равновесии на каждой линии и тройных точках диаграммы состояния SiO_2 (рис. 11). Ответьте на следующие вопросы:

23. Какие фазовые превращения и при каких температурах происходят при нагревании низкотемпературного β -кварца от 400 до 3000°C при постоянном давлении, равном 1 Кбар?

24. Какова последовательность фазовых превращений SiO_2 , происходящих при увеличении давления от $0,1$ до 200 Кбар и при постоянной температуре, равной 1000°C ?

25. Пользуясь диаграммой (рис. 11), дайте оценку пределов температур и давлений, при которых была образована горная порода, если SiO_2 в ней представлена: а) тридимитом; б) кристобалитом; в) α -кварцем; г) коуситом; д) β -кварцем; е) стишовитом.

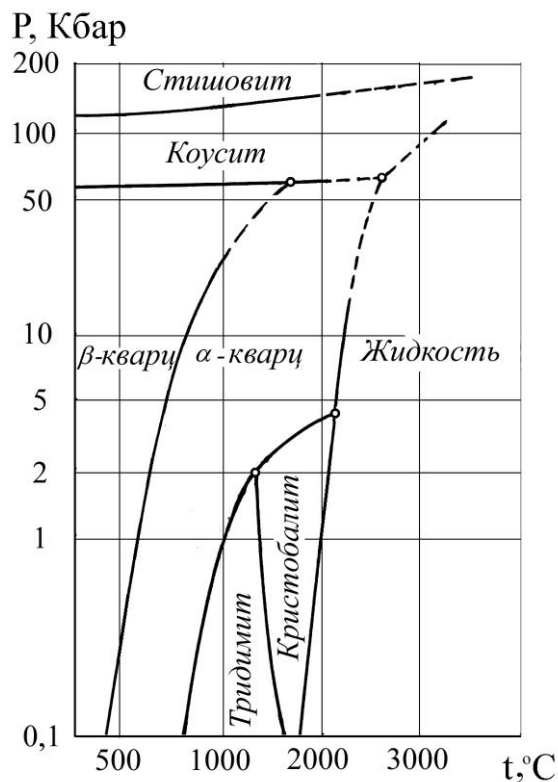


Рис. 11. Диаграмма состояния SiO_2 при высоких давлениях и температуре ($1 \text{ Кбар} = 1 \cdot 10^8 \text{ Па} = 986,9 \text{ атм}$)

3. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Свойства двухкомпонентных систем определяются тремя независимыми переменными: давлением P , температурой T (внешними переменными) и составом системы при условии его выражения в долях или процентах (массовых или мольных). В связи с этим, диаграммы состояния

таких систем должны быть объемными, построенными в трех измерениях: P , T , состав системы. Пример подобной диаграммы представлен на рис. 12.

Несмотря на то, что объемная диаграмма, представленная на рис. 12, дает полную информацию о влиянии всех параметров на свойства двухкомпонентных систем, она неудобна. Поэтому для ее изображения на плоскости рассматривают различные проекции сечений диаграммы: либо при постоянном давлении – на плоскости в координатах *температура–состав* (изобарические сечения), либо при постоянной температуре (изотермические сечения), проектируя их на плоскость в координатах *давление–состав* (рис. 13–15).

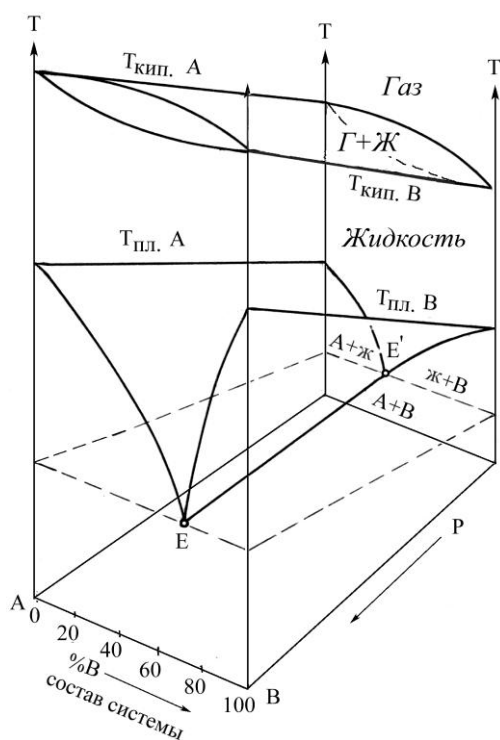


Рис. 12. Объемная диаграмма состояния двухкомпонентной системы $A-B$

Далеко не всегда при изучении двухкомпонентных систем требуется исследовать полную диаграмму состояния. Как правило, в одних случаях исследуются только процессы кристаллизации и плавления, в других – только процессы конденсации и испарения. В связи с этим диаграмму условно разделяют на две части: неконденсированную систему (*газ–жидкость*) при относительно высоких температурах, при которых твердые фазы отсутствуют, и конденсированную (*жидкость – твердая фаза*), в которой газа уже нет.

При изучении диаграмм состояния конденсированных систем обычно исследуют только изобарические (изобарные) сечения,

либо одно, при заданном постоянном давлении, либо несколько, при различных давлениях, если помимо температуры и состава системы требуется изучить также влияние давления.

3.1. Неконденсированные системы

Неконденсированные системы изучают с помощью как изобарических сечений диаграмм их состояния (переменные – температура и состав), так и изотермических сечений в координатах *давление–состав*. Пример таких сечений одной и той же простейшей системы *газ–жидкость* представлен на рис. 14 и 15.

Следует иметь в виду, что каждое сечение диаграммы соответствует постоянному значению одной из внешних переменных, температуры или

давления, и поэтому в уравнении, определяющем число степеней свободы системы по правилу фаз Гиббса, число внешних переменных уменьшается до единицы, т. е. в этом случае $F = K + 1 - \Phi$. Следовательно, максимальное число фаз, находящихся в равновесии в таких системах, не превышает трех. Системы с двумя фазами имеют одну степень свободы, а с одной – две степени свободы. Этим, в свою очередь, определяется физический смысл каждого геометрического элемента и топология всей диаграммы состояния в целом.

Каждая точка внутри диаграммы является фигуративной точкой системы, так как она характеризует ее свойства при заданном сочетании температуры, давления и исходного состава. На проекциях сечений объемной диаграммы проекция этой точки показывает свойства системы заданного исходного состава при заданной температуре или заданном давлении. Любая *вертикальная прямая* на проекции диаграммы – это линия постоянного состава, соответствующая либо одному из компонентов, либо химическому соединению между ними. *Наклонные линии* на изобарическом сечении диаграммы показывают зависимость температуры определенного фазового перехода от исходного состава системы и состава находящихся в равновесии фаз от температуры. На изотермических сечениях диаграммы наклонные линии характеризуют давление, при котором происходят различные фазовые превращения в зависимости от состава системы, а также изменение состава фаз при изменении давления в системе. Таким образом, наклонные линии диаграммы – это геометрическое место фигуративных точек фаз, показывающих изменение состава определенных фаз при изменении параметров состояния системы.

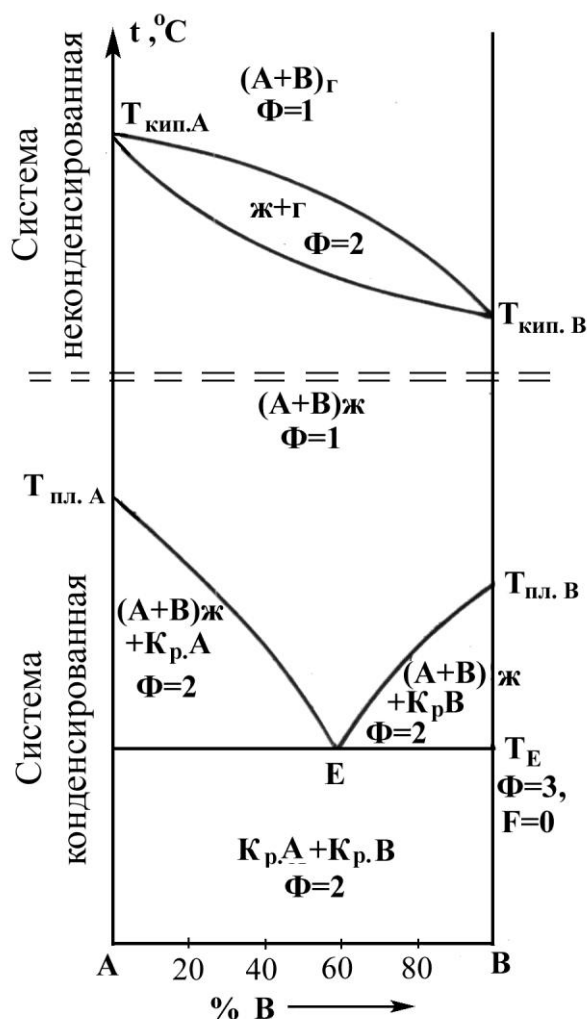


Рис. 13. Проекция изобарического сечения диаграммы состояния двухкомпонентной системы А–В (см. рис. 12) на плоскость состав – температура

На рис. 14 и 15 представлены проекции сечений одной из типовых диаграмм состояния двухкомпонентной неконденсированной системы, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии. Точки T_A и T_B на рис. 14 соответствуют температурам кипения и конденсации чистых компонентов A и B при постоянном давлении, а точки P_A и P_B на рис. 15 указывают давление пара над этими компонентами при заданной постоянной температуре. В этих точках в безвариантном равновесии находятся две фазы – жидкость и газ ($F = 1 + 1 - 2 = 0$), и поэтому температура и давление остаются постоянными до тех пор, пока не закончится испарение жидких компонентов или конденсация их паров.

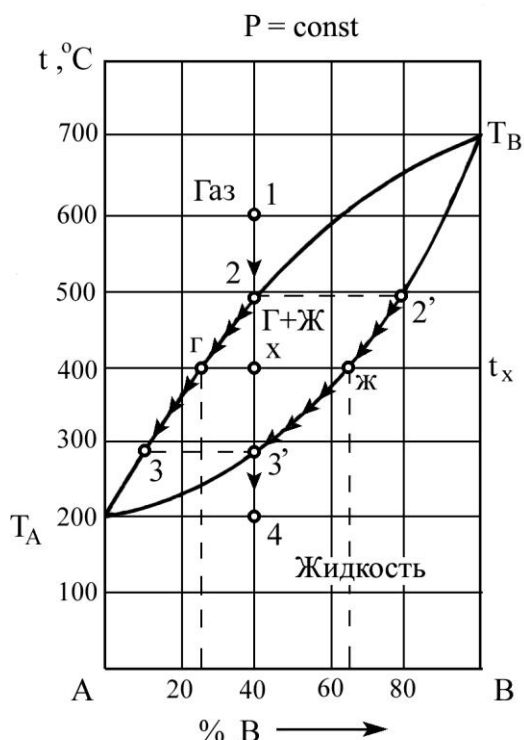


Рис. 14. Проекция изобарического сечения диаграммы $A-B$

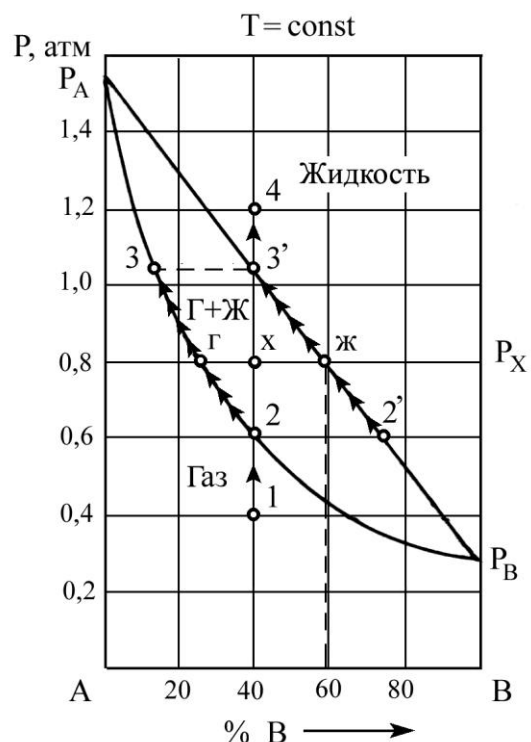


Рис. 15. Проекция изотермического сечения диаграммы $A-B$

Две наклонные линии, соединяющие указанные точки, разделяют диаграмму состояния двухкомпонентной системы на три поля. Два из них отвечают условиям существования одной фазы, состоящей из двух компонентов: газа при низком давлении и высокой температуре или жидкости (раствора жидких компонентов друг в друге) при высоком давлении и низкой температуре. Система, представленная одной из этих фаз, имеет две степени свободы, т. е. одновременно может изменяться их состав, а также температура или давление (см. рис. 14 и 15, точки 1 и 4).

Третье поле диаграммы, расположенное между наклонными линиями, представлено двумя находящимися в равновесии друг с другом фазами, жидкостью и насыщенным паром, имеющими различный состав и лишь одну

степень свободы. Поскольку такая система моновариантная ($F = 2 + 1 - 2 = 1$), состав этих фаз зависит от температуры и давления и при постоянном значении данных параметров также строго постоянен.

В соответствии с первым законом Коновалова состав жидкости и газа в состоянии равновесия различен, причем газ по сравнению с жидкостью богаче тем компонентом, добавление которого повышает общее давление пара над раствором, т.е. понижает температуру кипения раствора. Например, из рис. 15 следует, что таким более летучим компонентом системы является вещество A , давление паров над которым при заданной температуре выше, чем у B , и поэтому, как следует из рис. 14, температура кипения компонента A ниже, чем у B . Состав каждой из находящихся в равновесии фаз можно легко определить по наклонным линиям диаграммы. Линия жидкости $P_AЖP_B$ диаграммы (см. рис. 15), называемая также *линией испарения*, показывает изменение состава жидкости и общее давление пара над раствором в зависимости от концентрации его компонентов. Другая линия, $P_AГP_B$, называемая линией газа или *линией конденсации*, показывает состав насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкостью. Изменение состава этих фаз при повышении давления в системе, содержащей 40 % B , показано на рисунке стрелками. Например, при давлении $P_X = 0,8$ атм (фигуративная точка системы X) в равновесии находятся жидкость, содержащая примерно 60 % B и 40 % A , и пар, который в соответствии с первым законом Коновалова содержит около 25 % B и 75 % более летучего компонента A . Фигуративная точка системы X , а также точки $Г$ и $Ж$, называемые фигуративными сопряженными точками находящихся в равновесии фаз, соответственно газа и жидкости, расположены на одной горизонтальной прямой, носящей название *конода*. Длина коноды $ГЖ$, а также ее отрезков, отсекаемых точкой X , позволяет рассчитать относительное количество находящихся в равновесии фаз.

По правилу рычага, количество находящихся в равновесии фаз пропорционально длине отрезков коноды, противолежащих фигуративным точкам этих фаз. При этом длина всей коноды пропорциональна общей массе фаз. Например, в точке X , представляющей собой систему исходного состава 40 % B под давлением 0,8 атм и двух фаз – жидкости, содержащей 60 % B , и газом, содержащим 25 % B , относительное количество жидкой фазы равно отношению длины отрезка $XГ$ ($40 - 25 = 15$) к длине коноды $ЖГ$: $60 - 25 = 35$, т. е. $15/35 = 0,43$ или 43 % от общей массы. Количество газа равно отношению длины отрезков $ЖХ$ и $ЖГ$: $20/35 = 0,57$ или 57 % от общей массы системы. При повышении давления в системе от точки 2 до точки 3' количество газа уменьшается от 100 до 0 %, а количество жидкой фазы при этом растет от 0 до 100 %.

При использовании правила рычага следует обратить внимание на способ выражения состава двухкомпонентной системы. Если состав выражен в долях или процентах по массе, то тем же способом по правилу рычага определяется и относительное количество фаз. В том случае, когда для

выражения состава системы применены мольные доли или проценты, относительное количество находящихся в равновесии фаз будет выражено также в мольных долях или процентах.

На практике чаще используются изобарические сечения диаграмм ($ГЖ$). Одна из таких диаграмм представлена на рис. 14. Линия конденсации $T_AГT_B$ позволяет определить температуру начала конденсации паров в зависимости от их состава, а также изменение состава насыщенных паров в процессе их конденсации при изменении температуры. Линия испарения жидкости $T_AЖT_B$ показывает температуру конца конденсации паров (при охлаждении системы) или, при нагревании, температуру начала испарения жидкости в зависимости от исходного состава системы. Эта же линия позволяет определить изменение состава жидкой фазы, находящейся в равновесии с паром, при изменении температуры.

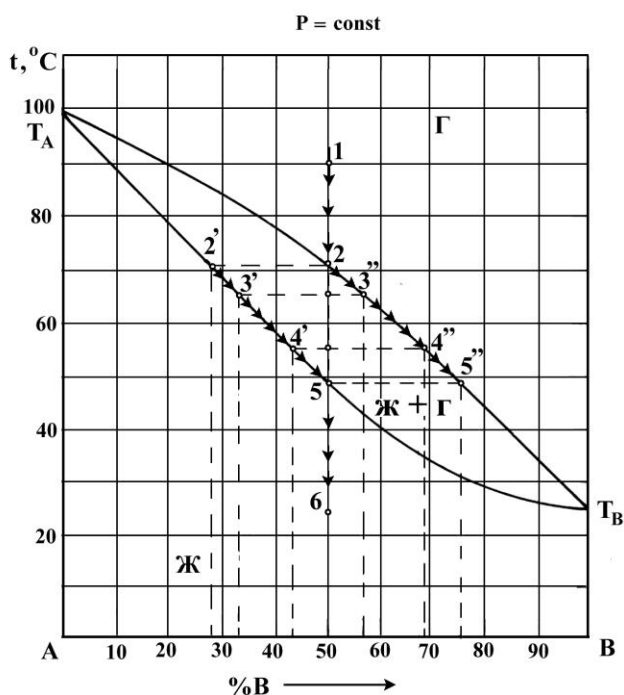


Рис. 16. Типовая диаграмма состояния двухкомпонентной неконденсированной системы $A-B$

состав жидкости — по линии испарения от точки $2'$ до точки $3'$. Одновременно происходит изменение количественного соотношения находящихся в равновесии фаз: количество газа непрерывно уменьшается, а количество жидкости растет, причем его можно вычислить, пользуясь правилом рычага. Так, например, при 400°C конода, соединяющая фигуративные точки газа ($Г$) и жидкости ($Ж$), разделена фигуративной точкой системы X на два отрезка. Длина отрезка $ЖХ$ пропорциональна количеству газа, а отрезка $ХГ$ — количеству жидкой фазы. Конденсация газа заканчивается при температуре 275°C , при которой исчезают остатки газа состава, отвечающего точке 3 , и

Диаграмма дает возможность определить, не прибегая к эксперименту, какие изменения происходят в системе любого исходного состава при изменении температуры. Например, при охлаждении газа, содержащего $40\% B$, от 600 до 200°C , т.е. при движении фигуративной точки системы от точки 1 до точки 4 (см. рис. 14), его конденсация начинается при температуре 500°C , отвечающей точке 2 , лежащей на линии газа, а жидкость, которая появляется при этой температуре, содержит $80\% B$, что соответствует точке $2'$ на линии жидкости. Далее, при понижении температуры от точки 2 до точки $3'$, состав газа непрерывно меняется по линии газа от точки 2 до точки 3 , а

остается жидкая фаза, состав которой отвечает исходному составу системы 40 % В (точка З').

На рис. 16 приведена одна из типовых диаграмм состояния двухкомпонентной изобарической неконденсированной системы. При выполнении домашнего задания диаграмму следует скопировать в заданном масштабе, обозначить все ее поля, а затем рассмотреть свойства систем, заданных соответствующими фигуративными точками (табл. 1).

Во многих случаях наблюдаются весьма значительные отклонения свойств растворов реальных веществ от свойств идеальных. Поэтому на диаграммах состояния на линиях газа и жидкости появляются экстремальные точки: максимум или минимум.

Таблица 1

Свойства систем, заданных соответствующими фигуративными точками

Точка	Исходный состав системы (содержание компонента В, %)	Число фаз в точке	Фаза	Состав фазы (содержание компонента В, %)	Относительное количество фаз, % от общей массы	Температура конденсации, °С		Число степеней свободы, $F = K + 1 - \Phi$
						начала	конца	
1	50	1	Г	50	100	72	48	2
2	50	2	Г Ж	50 28	~ 100 Следы	72	48	1
3	50	2	Г Ж	57 34	69,6 30,4	72	48	1
4	50	2	Г Ж	68 43	28,0 72,0	72	48	1
5	50	2	Г Ж	75 50	Следы ~ 100	72	48	1
6	50	1	Ж	50	100	72	48	2

Если имеет место отрицательное отклонение от давления паров, отвечающего идеальным растворам, на линиях газа и жидкости изотермической бинарной системы имеется минимум, которому на изобарической диаграмме соответствует максимальная температура кипения (рис. 17, а).

При положительных отклонениях от свойств идеальных растворов на кривых газа и жидкости может появиться максимум, при этом максимальному давлению пара отвечает минимальная температура кипения (рис. 17, б). Положительному отклонению на изобарической диаграмме соответствует минимальная температура кипения.

Второй закон Коновалова гласит: «В экстремальных точках диаграммы составы жидкости и газа одинаковы, и этим точкам соответствует общая горизонтальная касательная». Жидкости, состав которых соответствует экстремумам на диаграммах, называются *азеотропными* или *нераздельнокипящими*.

Различия в составе жидких фаз и паров широко используется при разделении веществ методом простой или фракционной перегонки (дистилляции). Если на диаграмме состояния нет экстремальных точек, то можно получить компоненты в чистом виде, в противном случае фракционная перегонка позволяет получить чистым лишь один из компонентов и азеотропную жидкость, содержащую оба компонента.

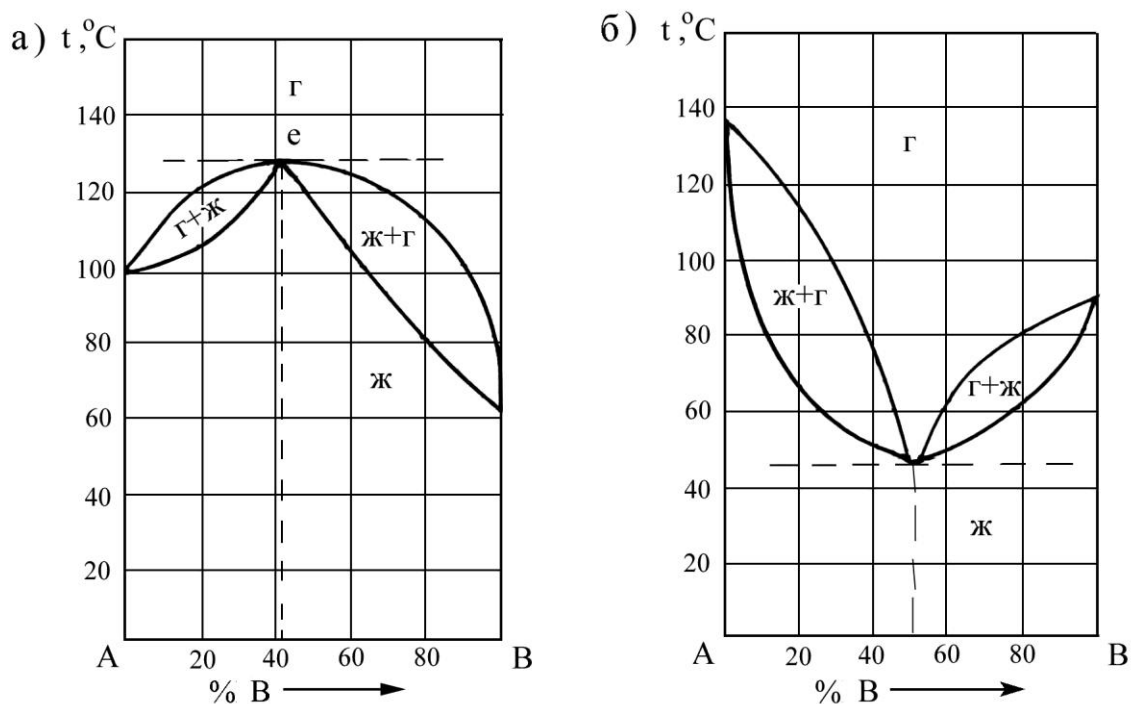


Рис. 17. Кривые конденсации и испарения, имеющие экстремальные точки: *а* – максимум; *б* – минимум

На рис. 18 и 19 представлены типовые диаграммы состояния бинарных систем с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. Помимо линий конденсации и испарения на них имеются линии, показывающие взаимную растворимость, т. е. концентрацию насыщенных растворов компонентов. На рис. 18 линия aM показывает растворимость компонента B в A , а линия aN – растворимость A в B в зависимости от температуры. Как следует из диаграммы, с ростом температуры взаимная растворимость компонентов увеличивается и выше точки a , называемой *точкой Алексева* (*критическая температура растворения*), становится неограниченной.

Поле диаграммы, расположенное левее линии aM и правее линии aN представлено ненасыщенными растворами компонентов B в A и A в B . В области диаграммы, расположенной между линиями растворимости, присутствуют две насыщенные жидкие фазы, между которыми имеются видимые границы раздела. По правилу фаз система обладает только одной степенью свободы, т.е. при заданной температуре составы этих жидких фаз строго определены, а их относительное весовое количество можно вычислить по правилу рычага. Например, диаграмма, представленная на рис. 18, показывает, что конденсация пара, содержащего 25 % B , начинается при температуре 94 °С (точка 1) и заканчивается при 86 °С (точка 3), после чего охлаждаемая жидкая фаза расслаивается при 55 °С (точка 5) на две жидкие фазы, одна из которых при указанной температуре содержит 25 % B , а другая – 80 % B (точка 5').

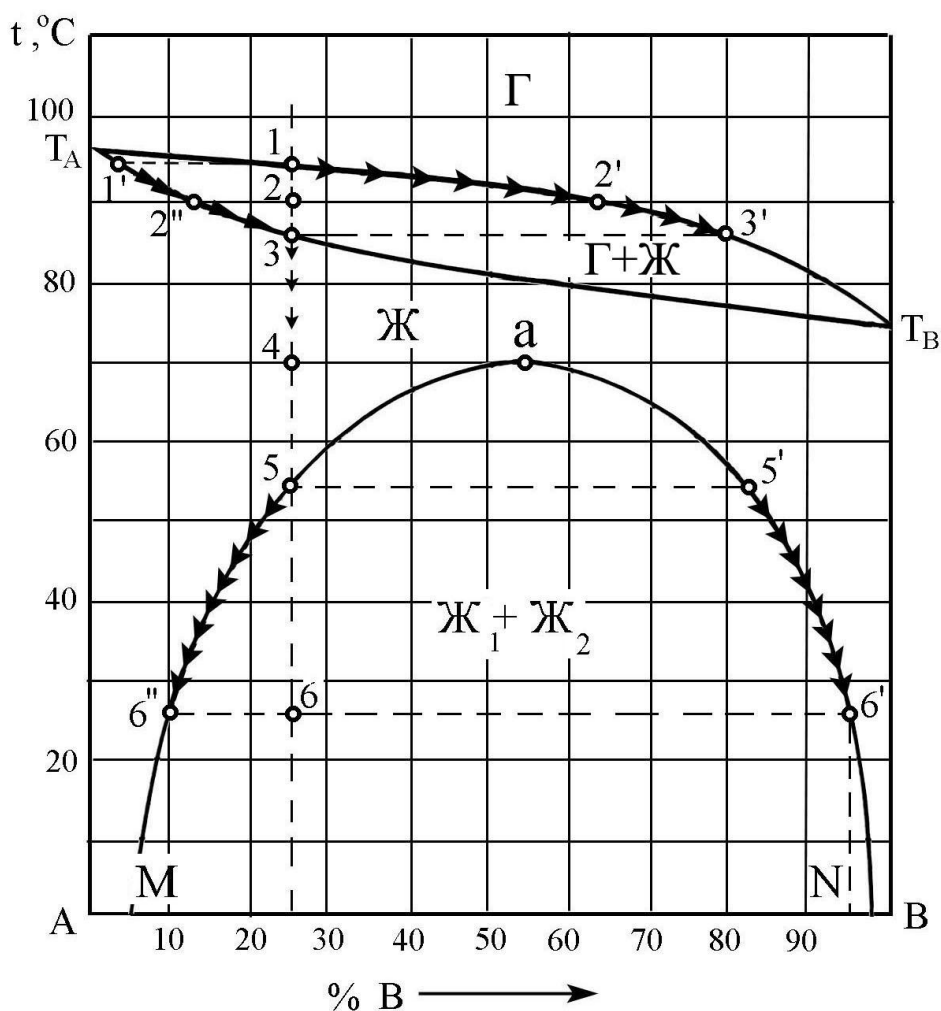


Рис. 18. Диаграмма состояния с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии

При дальнейшем понижении температуры состав одной из жидких фаз меняется от точки 5 до точки 6'', а другой – от точки 5' до точки 6' по линиям растворимости, как это показано стрелками на рис. 18. При 26 °С

система представлена двумя насыщенными жидкими фазами, одна из которых содержит 10 % B (точка $6''$), а другая – 95 % B (точка $6'$). Относительное количество первой фазы по правилу рычага пропорционально длине отрезка коноды $6'-6$, а второй – длине отрезка $6-6''$.

На рис. 19 представлены две диаграммы состояния, компоненты которых также ограниченно растворимы в жидком состоянии и их взаимная растворимость определяется линиями растворимости Mm и Nn на каждой из этих диаграмм. На рис. 19, а $T_A D$ и $T_B D$, – линии конденсации, а $T_A M$ и $T_B N$ – линии испарения. На рис. 19, б $T_A P$ и $P T_B$ – линии газа, а $T_A M$ и $N T_B$ – линии жидкости. Отличительной особенностью этих диаграмм является наличие на них горизонтальных прямых, соответствующих безвариантному состоянию системы ($F = 0$) и, следовательно, равновесию между тремя фазами.

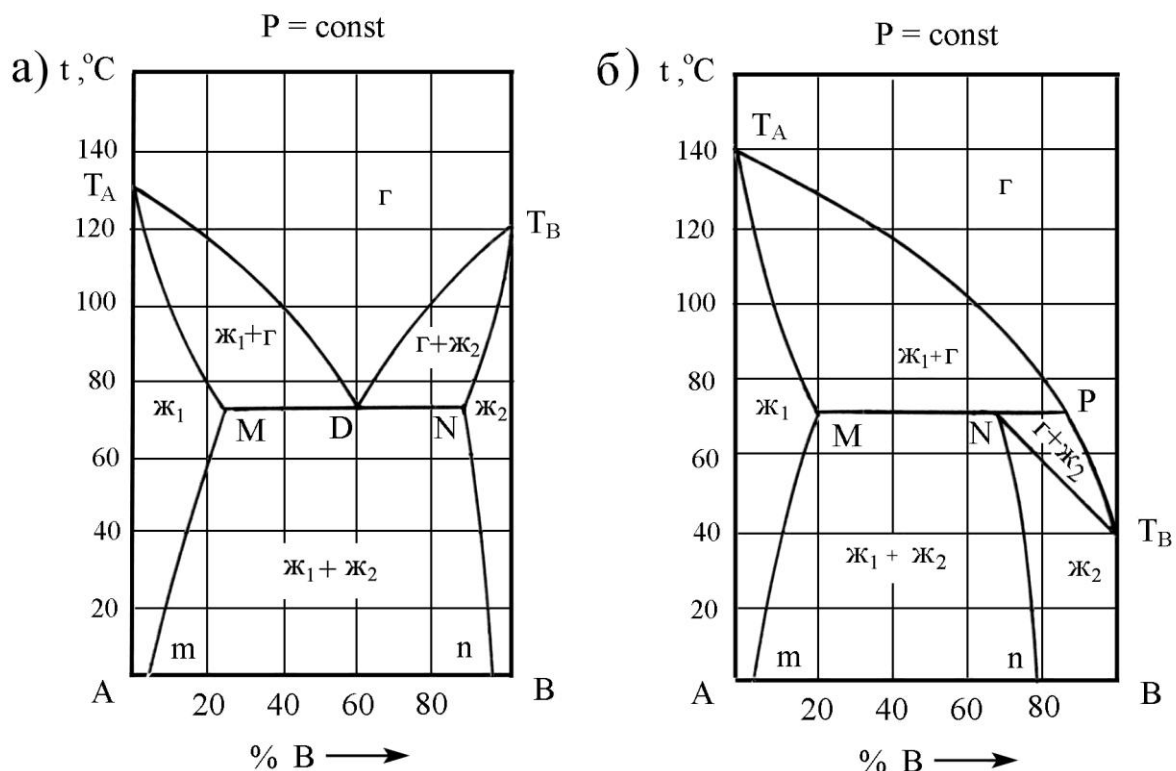


Рис. 19. Диаграммы состояния с компонентами, ограниченно растворимыми в жидком состоянии: эвтектического (а) и перитектического (б) типа

Горизонтальные прямые на изобарических сечениях диаграмм – это линии постоянной температуры (изотермы), а на изотермических сечениях – линии постоянного давления (изобары). В точках на горизонтальных прямых система становится безвариантной ($F = 0$), так как в равновесии при постоянном давлении и постоянной температуре находятся три фазы, состав которых также остается постоянным. Такое состояние системы сохраняется до тех пор, пока в результате протекающих между фазами процессов число фаз не уменьшится, и система не приобретет хотя бы одну степень свободы. Так, при конденсации газа состава, отвечающего точке D (см. рис. 19, а)

образуются одновременно две жидкие фазы, состав которых соответствует точкам M и N , т.е. протекает процесс: $\Gamma_D \Leftrightarrow \mathcal{J}_M + \mathcal{J}_N$. На изотерме рис. 19, б в равновесии также находятся три фазы, однако взаимодействие между ними протекает по иной схеме: $\Gamma_P + \mathcal{J}_M \Leftrightarrow \mathcal{J}_N$, в чем легко убедиться, определив, используя правило рычага, изменение количества фаз на изотермах диаграмм. Для этого предварительно задаются произвольным значением исходного состава системы и вычисляют по правилу рычага количество фаз чуть выше и чуть ниже изотермы диаграммы.

ЗАДАЧИ

26. Скопируйте и обозначьте поля диаграммы (рис. 20), дайте характеристику компонентов системы. Опишите путь конденсации системы состава 60 % B для точек 1–6, заполните таблицу по форме табл. 1. Докажите справедливость первого закона Коновалова.

27. Скопируйте и обозначьте поля диаграммы (см. рис. 20). Опишите путь испарения системы, содержащей 20 % B , заполните для точек 7–11 таблицу по форме табл. 1. Проиллюстрируйте справедливость первого закона Коновалова.

28. Пользуясь диаграммой состояния системы пентан–гептан (см. рис. 20), установите и докажите возможность разделения этих углеводородов методом перегонки раствора, содержащего 40 % гептана и 60 % пентана.

29. Скопируйте и опишите свойства системы по диаграмме ее состояния, изображенной на рис. 21, обозначьте поля диаграммы. Определите изменение состава и количества фаз в системах 1 (25 % анилина) и 2 (45 % анилина) при охлаждении их от 170 до 60 °С с интервалом 20 градусов. Нанесите на диаграмму соответствующие фигуративные точки систем и фаз.

30. Обозначьте поля диаграммы (см. рис. 21), определите физический смысл линий этой диаграммы. Найдите точку и температуру Алексева. Определите состав и количество фаз (в процентах от общей массы) в системах, содержащих 45 и 85 % анилина соответственно при температурах 60, 80, 110, 130, 150 и 170 °С. Соответствующие этим температурам фигуративные точки систем и фаз нанесите на диаграмму.

31. Скопируйте диаграмму состояния системы вода – пропиловый спирт (рис. 22), обозначьте поля диаграммы, дайте характеристику компонентов. Опишите процессы, происходящие при охлаждении системы, содержащей

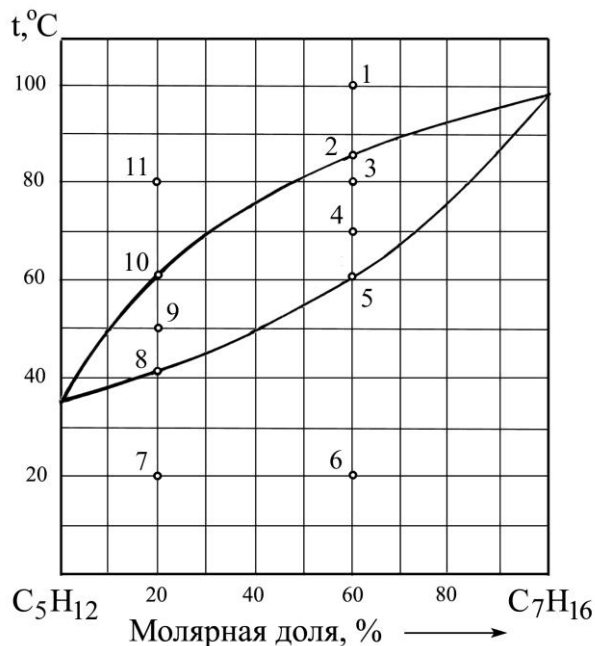


Рис. 20. Система пентан–гептан

40 % спирта, от 90 до 30 °С (точки 1–6). В каждой из этих точек определите состав и количество фаз в % от общей массы. Можно ли из раствора заданного исходного состава выделить путем перегонки чистый спирт?

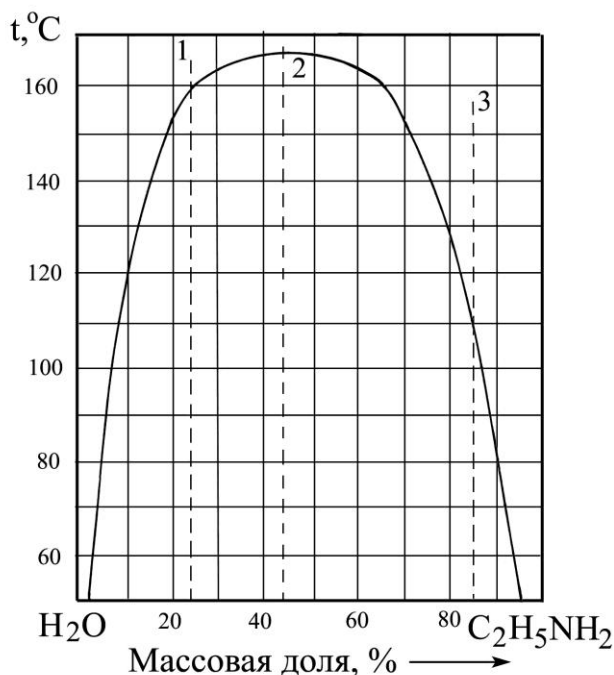


Рис. 21. Система вода–анилин

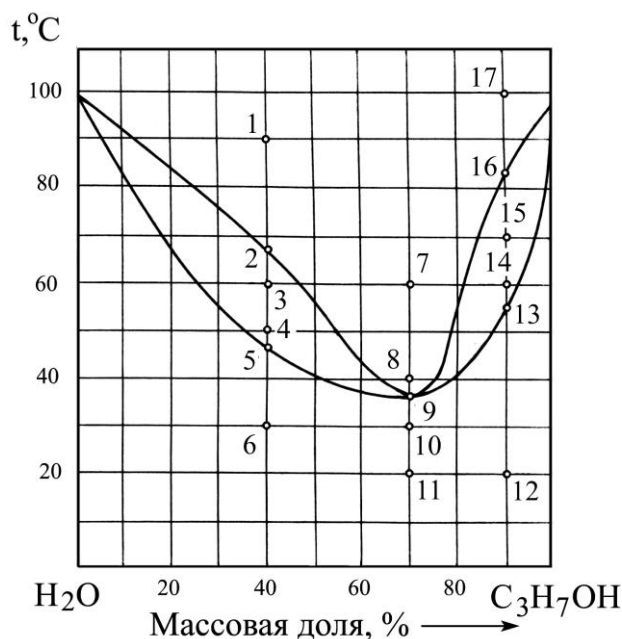


Рис. 22. Система вода – пропиловый спирт

32. Используя диаграмму состояния вода – пропиловый спирт (см. рис. 22), рассмотрите процесс нагревания раствора, содержащего 90 % спирта, от 20 до 100 °С, определите состав и относительную массу фаз в точках 12–17. Можно ли из раствора заданного исходного состава выделить путем перегонки чистый спирт?

33. Обозначьте поля диаграммы состояния вода – пропиловый спирт (см. рис. 22), и рассмотрите процесс охлаждения паров, содержащих 70 % спирта (точки 7–11). Проиллюстрируйте справедливость второго закона Коновалова.

34. Скопируйте и обозначьте поля диаграммы состояния вода – уксусная кислота (рис. 23), дайте характеристику компонентов системы. С помощью диаграммы опишите процесс испарения растворов, содержащих 30 и 75 % кислоты (составы I и III). Подтвердите справедливость первого закона Коновалова.

35. На примере диаграммы состояния вода – уксусная кислота (см. рис. 23) докажите справедливость первого закона Коновалова. Опишите процесс охлаждения и конденсации пара, содержащего 60 % уксусной кислоты (состав II). Можно ли методом перегонки получить из

этого раствора чистую уксусную кислоту?

36. Обозначьте поля диаграммы состояния бинарной системы вода – уксусная кислота (см. рис. 23), дайте характеристику компонентов.

Определите состав и относительную массу фаз при нагревании 50-процентного водного раствора уксусной кислоты от 100 до 110 °С (точки 1–5). Постройте изотермическое сечение той же диаграммы (общий вид). Обозначьте поля каждого сечения, назовите каждую линию.

37. Обозначьте поля $t, ^\circ\text{C}$ диаграммы состояния бинарной изобарической системы, представленной на рис. 24, дайте характеристику компонентов. Определите, какие фазы находятся в безвариантном равновесии на изотерме диаграммы и каков характер протекающего между этими фазами процесса. Опишите последовательность процессов, протекающих при охлаждении пара, содержащего 25 % В (состав 1).

38. Опишите систему (см. рис. 24) обозначьте поля диаграммы состояния. Определите температуру безвариантного фазового равновесия и состав фаз, находящихся в этом равновесии. Опишите последовательность процессов конденсации паров, содержащих 75 и 85 % В (составы 2 и 3). На примере этих систем докажите справедливость первого закона Коновалова.

39. Обозначьте поля диаграммы состояния изобарической неконденсированной системы (см. рис. 24). Определите, какова растворимость компонентов в жидком состоянии, какие фазы и какого состава находятся в равновесии на изотерме диаграммы. Используя табл. 1, определите свойства систем, заданных на диаграмме точками 4–8.

40. Обозначьте поля диаграммы состояния неконденсированной системы вода– HNO_3 (рис. 25). Определите состав азеотропной жидкости. Докажите

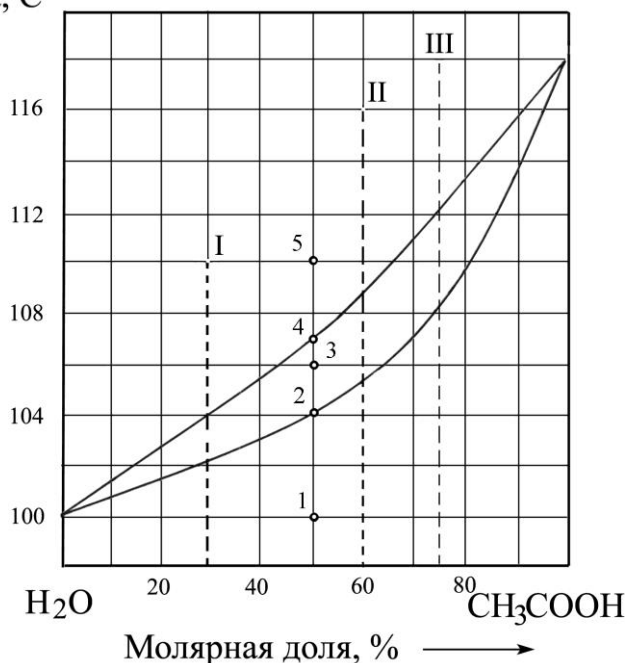


Рис. 23. Система вода – уксусная кислота

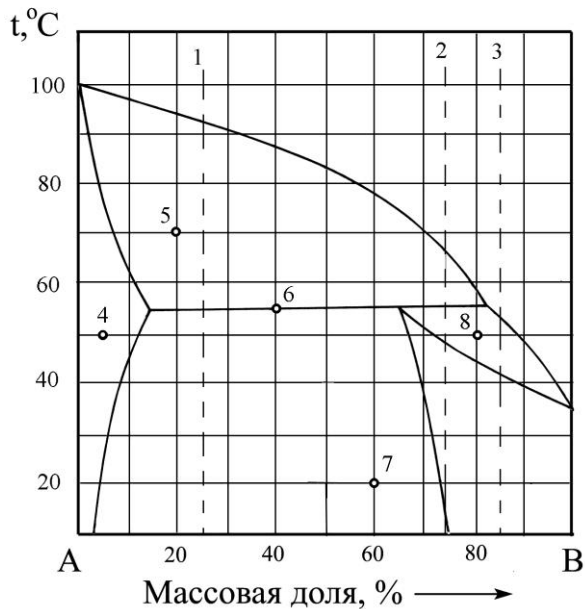


Рис. 24. Система А–В, близкая к идеальной

справедливость второго закона Коновалова. Опишите последовательность процессов, происходящих при испарении 15%-го водного раствора HNO_3 (состав 1). Можно ли методом перегонки этого раствора получить чистую азотную кислоту?

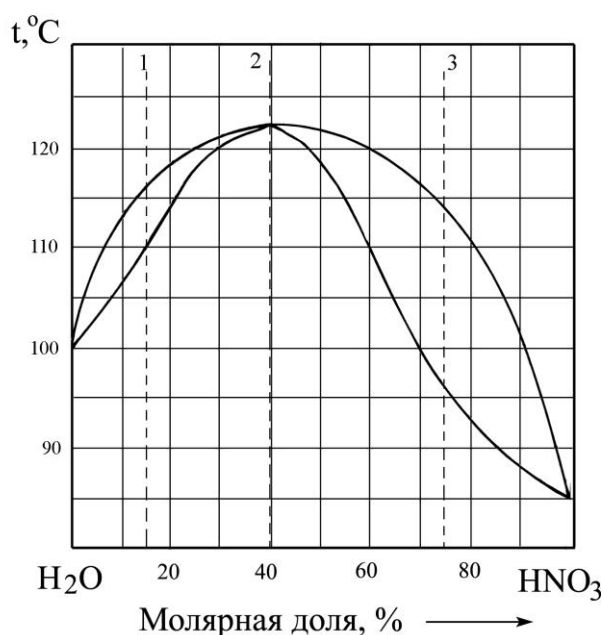


Рис. 25. Система вода – пары HNO_3

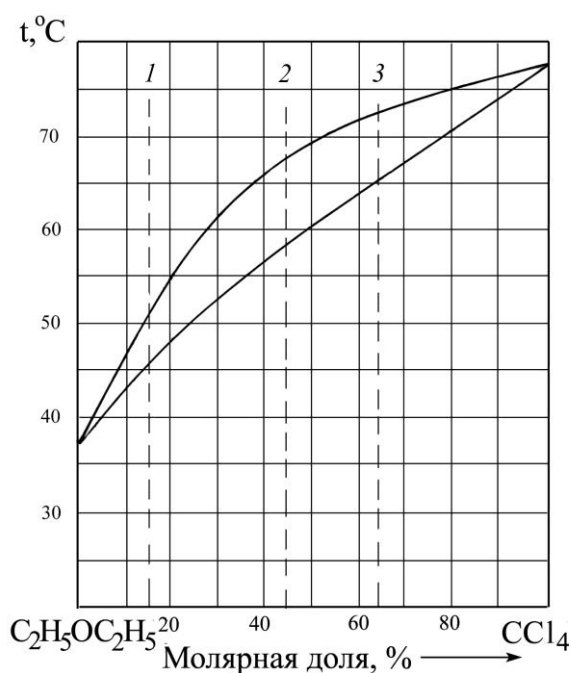


Рис. 26. Система этиловый эфир – четыреххлористый углерод

41. Обозначив поля диаграммы состояния неконденсированной системы вода– HNO_3 (см. рис. 25), дайте характеристику компонентов этой системы и опишите последовательность фазовых превращений при охлаждении и конденсации паров в системе состава 2, а также при нагревании и испарении 75%-го водного раствора HNO_3 (состав 3). Можно ли дистилляцией этого раствора получить 100%-ю азотную кислоту?

42. Охарактеризуйте компоненты изобарической системы этиловый эфир– CCl_4 , обозначьте поля диаграммы этой системы (рис. 26). Постройте изотермическое сечение той же диаграммы состояния. Докажите справедливость первого закона Коновалова. Определите, как изменяется состав и относительная масса фаз при испарении жидкости, содержащей 45 % CCl_4 (состав 2).

43. Обозначьте поля диаграммы состояния изобарической системы (см. рис. 26). Опишите последовательность фазовых превращений, происходящих при конденсации паров составов 2 и 3, определяя с помощью табл. 1 изменение состава и относительной массы фаз.

44. Прочтите диаграмму состояния бинарной неконденсированной системы (рис. 27). Обозначьте поля диаграммы,

дайте характеристику компонентов, определите растворимость компонентов в жидком состоянии. Укажите, какие фазы и какого состава находятся в

равновесии на изотерме диаграммы. Заполните табл. 1 для систем, обозначенных точками 4–8 на диаграмме.

45. Обозначив поля диаграммы состоянием системы (см. рис. 27), назовите каждую линию этой диаграммы и определите физический смысл каждой из них. Какова последовательность фазовых превращений, происходящих при охлаждении составов 1–3 от 100 до 20 °С.

46. Определите области существования одной и двух жидких фаз в системе фенол–вода (рис. 28), точку и температуру Алексева. Обозначьте поля диаграммы состоянием, опишите последовательность фазовых превращений при охлаждении составов 1 и 2 от 70 до 10 °С.

47. Пользуясь диаграммой состояния системы (см. рис. 28), определите, как влияет температура на взаимную растворимость компонентов. Охарактеризуйте свойства системы, число и наименование фаз, их состав и относительную массу в заданных на диаграмме точках 1–5.

48. Опишите свойства системы никотин–вода (рис. 29). Обозначьте поля диаграммы состоянием системы, точки и температуры Алексева. Определите, при какой температуре наблюдается наименьшая растворимость никотина в воде. Опишите процессы, происходящие при нагревании растворов, содержащих 20, 40 и 60 % никотина в воде, от 40 до 240 °С.

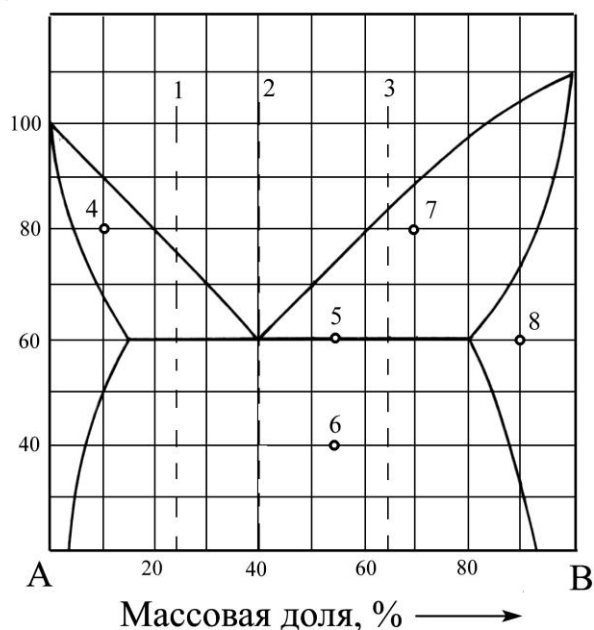


Рис. 27. Система A–B с азеотропной смесью

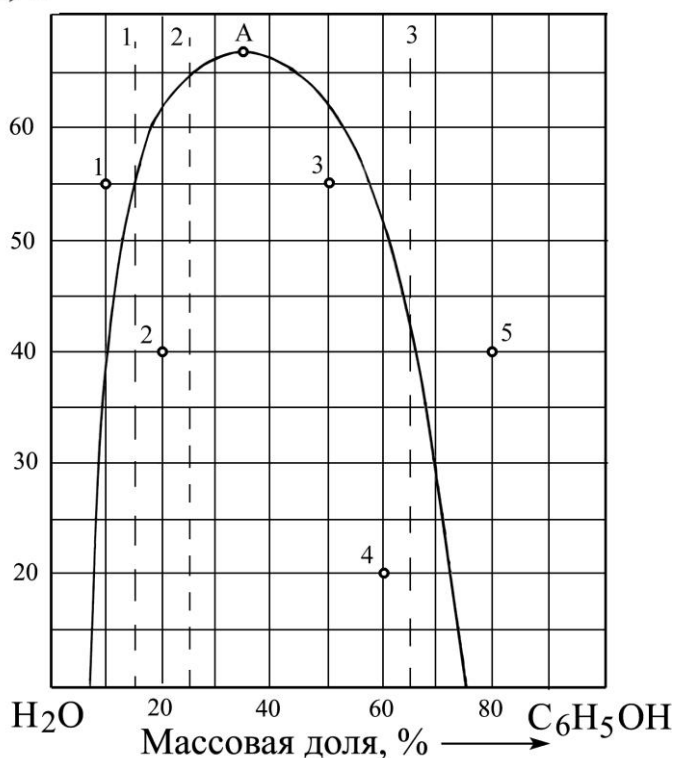


Рис. 28. Система фенол–вода

49. Пользуясь диаграммой состояния системы вода–никотин (см. рис. 29), обозначьте поля, определите взаимную растворимость компонентов при температуре 40, 80, 120 и 180 °С. Определите состав и относительную массу находящихся в равновесии фаз при каждой из указанных температур для системы, содержащей 50 % никотина.

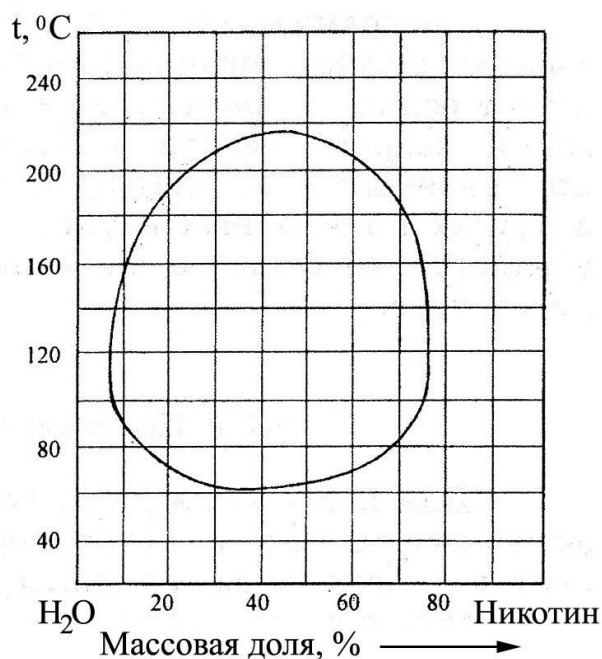


Рис. 29. Система никотин–вода

3.2. Конденсированные системы

Диаграммы состояния двухкомпонентных изобарических конденсированных систем разнообразны и имеют большое практическое значение как метод исследования свойств реальных гетерогенных систем, широко применяемый в металлургии, металловедении, петрологии и других прикладных науках. Поэтому таким диаграммам уделяется наибольшее внимание в научной и справочной литературе.

3.2.1. Построение диаграмм

Для построения диаграммы состояния прежде всего экспериментально изучаются теплофизические свойства систем с различным соотношением компонентов. С этой целью готовят смеси компонентов различного исходного состава, нагревают каждую из них до полного плавления, а затем медленно (для достижения равновесия в системе) охлаждают, непрерывно регистрируя при этом температуру в смеси и время охлаждения. Полученные кривые охлаждения дают информацию, необходимую для построения диаграммы состояния. Любое фазовое превращение в системе, сопровождающееся изменением числа фаз и, следовательно, числа степеней свободы (начало и конец кристаллизации или плавления, изменение кристаллической модификации компонента, его агрегатного состояния, образование химических соединений компонентов и другие процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами и изменением теплоемкости фаз), нарушает непрерывность линий понижения температуры на кривых охлаждения, на них появляются перегибы, изменения наклона, температурные остановки. Диаграмма строится по температурам, отвечающим этим точкам на кривых охлаждения в зависимости от исходного состава систем.

На рис. 30 показан вид типовых кривых охлаждения, построенных для систем, содержащих 20, 40, 60 и 80 % *B*. Вначале логарифмическая кривая показывает скорость охлаждения жидкой фазы, состоящей из двух компонентов. Система при этом имеет две степени свободы ($F = 2 + 1 - 1 = 2$), т. е. независимо могут меняться две переменные – температура и состав жидкой фазы.

Температура, при которой в расплаве появляются первые кристаллы твердой фазы любого состава, т. е. температура начала кристаллизации системы, соответствует перегибу на кривой охлаждения, возникающего в результате выделения теплоты кристаллизации. Эта температура зависит от исходного состава системы. Число фаз при этом равно двум (жидкая и твердая), а число степеней свободы $F = 2 + 1 - 2 = 1$, т. е. температура продолжает понижаться, но с меньшей скоростью. Состав жидкой фазы после начала кристаллизации непрерывно меняется, она обедняется тем компонентом, который из нее кристаллизуется, и, соответственно, обогащается другим компонентом. Одновременно происходит изменение относительного количества фаз: количество жидкой фазы уменьшается, а твердой растет.

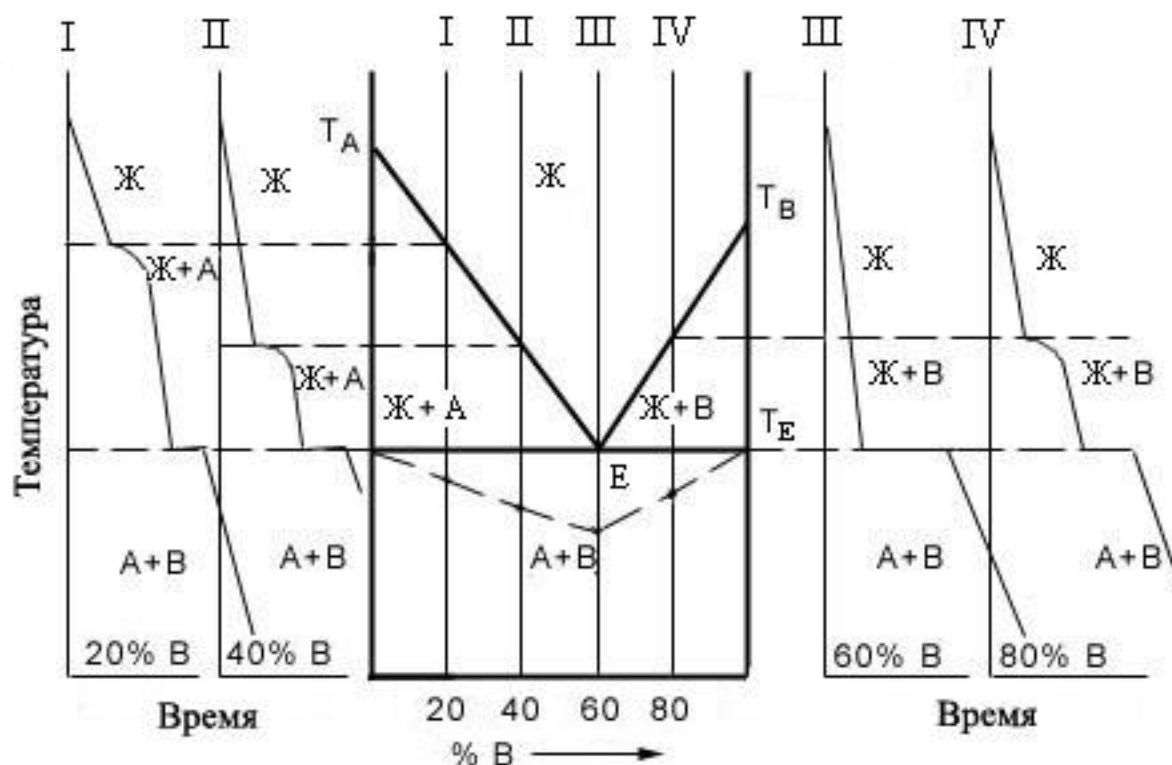


Рис. 30. Построение диаграммы состояния:

I–IV – составы, содержащие соответственно 20, 40, 60 и 80 % компонента *B* и соответствующие кривые охлаждения

Эти изменения в системе приводят при определенной температуре к насыщению жидкой фазы одновременно двумя компонентами и их совместной кристаллизации из расплава. В результате число фаз в системе

становится равным трем, а число степеней свободы $F = 2 + 1 - 3 = 0$. Система становится инвариантной, т. е. состав всех фаз и температура остаются постоянными до тех пор, пока не завершится процесс кристаллизации $J \rightarrow A + B$.

Жидкость, одновременно насыщенная двумя твердыми фазами, с которыми она находится в равновесии, называется *эвтектической* (или жидкой эвтектикой), а температура, соответствующая процессу ее кристаллизации и образованию однородной смеси двух твердых фаз, называемой твердой эвтектикой, - *эвтектической температурой* T_E .

Продолжительность температурных остановок на кривых охлаждения, связанных с кристаллизацией эвтектики (см. рис. 30), зависит от исходного состава системы и прямо пропорциональна количеству эвтектической жидкости. Измеряя время этих остановок на кривых охлаждения на изотерме диаграммы, соответствующей инвариантному равновесию, строят в условном масштабе так называемый *треугольник Таммана*. Вершина этого треугольника должна соответствовать составу той фазы, от количества которой зависит продолжительность инвариантного состояния системы, в данном случае эвтектической жидкости (60 % B , кривая III см. рис. 30). Треугольник Таммана позволяет проверить справедливость построения диаграммы состояния, особенно в случае изменения кристаллических модификаций компонентов.

Эвтектическая температура T_E при $P = \text{const}$ имеет постоянное значение независимо от исходного состава системы. Она соответствует температуре исчезновения жидкой фазы, т. е. температуре конца кристаллизации системы. Ниже этой температуры остаются две твердые фазы, система приобретает одну степень свободы и, следовательно, возможность дальнейшего понижения температуры.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют построить диаграмму состояния и треугольник Таммана. Для этого в координатах *состав–температура* вначале откладывают температуры плавления чистых компонентов T_A и T_B , затем точки, отвечающие температурам начала и конца кристаллизации двухкомпонентных систем различного состава, определенные по кривым охлаждения, и продолжительность эвтектических температурных остановок. Далее, соединяя одноименные точки, проводят линии начала кристаллизации, показывающие также изменение состава жидкой фазы, насыщенной компонентом A (линия $T_A E$) или компонентом B (линия $T_B E$). Эти линии принято называть *линиями ликвидуса*. Они пересекаются в точке E , называемой *точкой двойной эвтектики* и, поскольку она принадлежит одновременно двум линиям ликвидуса, показывает состав жидкой фазы, насыщенной двумя компонентами. Точки конца кристаллизации всех образцов, независимо от их исходного состава, располагаются на одной горизонтальной прямой, изотерме, соответствующей инвариантному

состоянию системы при кристаллизации эвтектики. На рис. 30 показан также треугольник Таммана.

По диаграммам состояния, построенным в масштабе, можно определить многие свойства системы:

1. Взаимную растворимость компонентов в жидком или твердом состоянии. Жидкие компоненты могут быть растворимы друг в друге неограниченно, образуя лишь одну жидкую фазу, или же ограниченно. В этом случае на диаграмме имеется область, ограниченная линиями растворимости, внутри которой в равновесии находятся две жидкие фазы (см. рис. 18 и 19). Твердые фазы могут кристаллизоваться из расплава в чистом виде (т. е. иметь постоянный состав, соответствующий вертикальным линиям диаграммы, см. рис. 30), или образовывать твердые растворы изоморфного замещения или внедрения, т. е. твердые фазы переменного состава, область существования которых может быть неограниченной или ограниченной. При образовании твердых растворов на диаграмме состояния появляются наклонные линии, называемые *солидус* и показывающие изменение состава этих твердых фаз при изменении температуры в процессе кристаллизации;

2. Температуры начала кристаллизации (появления кристаллов твердой фазы любого состава) и конца кристаллизации (исчезновения жидкой фазы) для любого состава системы;

3. Присутствие в системе химических соединений, их состав (постоянный или переменный) и свойства, например, характер плавления химических соединений (плавится без разложения – *конгруэнтно* или же с разложением – *инконгруэнтно*);

4. Наличие полиморфных превращений компонентов и химических соединений, температуры этих превращений;

5. Число фаз и их состав по расположению фигуративных точек системы и фаз в каждом из полей диаграммы;

6. Число степеней свободы в любой фигуративной точке в заданном поле диаграммы, вычисляемое по правилу фаз Гиббса;

7. Относительное количество каждой фазы в системе заданного состава при заданной температуре, вычисляемое по правилу рычага в процентах от общей массы;

8. Характер кривой охлаждения образцов заданного исходного состава;

9. Кристаллическую структуру сплавов различного состава, полученных по окончании кристаллизации, возможность изменения этой структуры в результате термической обработки, включая данные рентгенофазового и микроскопического анализа.

10. Систему с заданной совокупностью свойств (например, наиболее жаростойкий, тугоплавкий сплав или, наоборот, наиболее легкоплавкий).

Все перечисленные свойства легко определить, если знать, каким образом они выражаются графически на диаграммах состояния. С этой целью вначале следует внимательно ознакомиться с определенным набором типовых диаграмм, каждая из которых дает представление о

графическом выражении или одного или совокупности отдельных свойств компонентов, что значительно облегчит последующее построение и чтение диаграмм состояния реальных систем. Такие типовые диаграммы представлены на рис. 31–43.

3.2.2. Типовые диаграммы состояния конденсированных систем

Системы с постоянным составом твердых фаз представлены на рис. 31–35.

Рисунок 31. Компонент A плавится при температуре $760\text{ }^{\circ}\text{C}$, компонент B – при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. В жидком состоянии растворимость компонентов неограниченная, а в твердом они совершенно нерастворимы, т. е. кристаллизуются из жидкой фазы в чистом виде. Эти компоненты не испытывают полиморфных превращений и не образуют между собой химических соединений. На диаграмме показаны линии ликвидуса: T_A-E и T_B-E , где E – точка двойной эвтектики. При температуре T_E происходит кристаллизация эвтектики ($\mathcal{J}_E = A + B$) и при этой температуре кристаллизация заканчивается. Состав наиболее тугоплавкой системы – $0\text{ }\%$ B , а самой легкоплавкой – $60\text{ }\%$ B .

Рисунок 32. Конденсированная система из двух компонентов. Компонент A плавится при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, компонент B – при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворимость этих компонентов в жидком состоянии неограниченная, они кристаллизуются из расплава в чистом виде. Химических соединений нет. У компонента B при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_M) меняется кристаллическая модификация: $\beta B = \alpha B$. Число фаз в системе при этой температуре равно трем: две из них твердые (две кристаллические модификации B) и одна жидкая, поэтому на изотерме диаграммы T_M число степеней свободы системы равно нулю и на кривых охлаждения систем, содержание в которых компонента B превышает $50\text{ }\%$, должны наблюдаться две температурные остановки, продолжительность которых можно определить по треугольникам Таммана. Вершина одного из них соответствует чистому компоненту B , у которого меняется кристаллическая модификация, вершина другого отвечает составу эвтектической жидкости. Судя по диаграмме, наиболее легкоплавким является сплав, содержащий $30\text{ }\%$ B , а самым тугоплавким – чистый компонент B . Кристаллизация жидкой фазы начинается на линиях ликвидуса и заканчивается при температуре, соответствующей точке двойной эвтектики E .

Рисунок 33. Конденсированная система с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и постоянным составом всех твердых фаз. Компоненты образуют между собой одно химическое соединение, плавящееся без разложения (конгруэнтно), при температуре $T_S = 675\text{ }^{\circ}\text{C}$. На диаграмме имеются три вертикальные линии. Две из них соответствуют постоянному составу компонентов, а третья, линия S , – химическому соединению, образованному по реакции $mA + nB \rightarrow A_mB_n$. Появление дополнительного уравнения в системе, состоящей из двух

компонентов A и B , образующих химическое соединение, приводит к уменьшению на единицу числа степеней свободы системы на линии этого соединения. Это означает, что в любой точке на линии S число степеней свободы $F = (K - 1) + 1 - \Phi = K - \Phi$. Поэтому химическому соединению на диаграмме соответствует вертикальная линия, отвечающая его постоянному стехиометрическому составу. Если оно представлено одной фазой, твердой или жидкой, то число степеней свободы $F = 2 - 1 = 1$, т. е. может меняться только температура этих фаз. В точках плавления или полиморфных превращений химического соединения, в которых оно представлено двумя фазами, по правилу фаз $F = 2 - 2 = 0$, система становится невариантной: состав фаз одинаков, а температура постоянна.

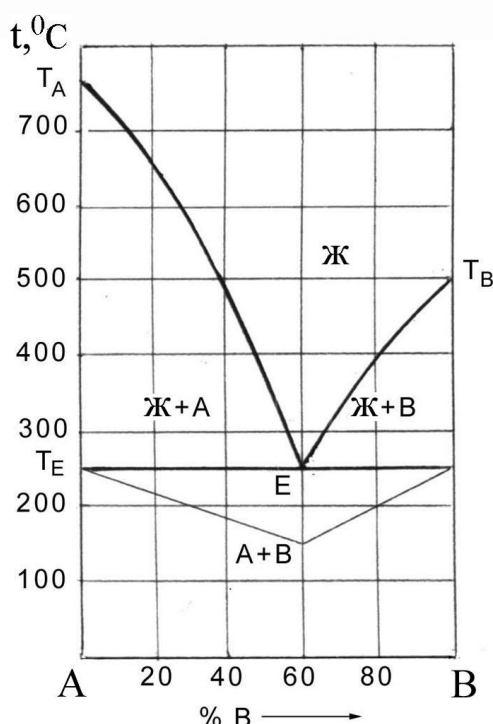


Рис. 31. Система с одной точкой двойной эвтектики

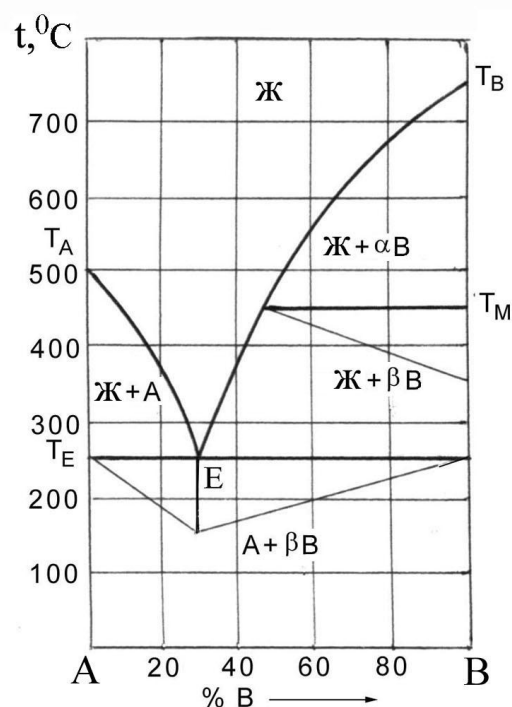


Рис. 32. Система, в которой компонент B меняет кристаллическую модификацию

Линия химического соединения S разделяет систему из компонентов A и B на две простейшие подсистемы – $A-S$ и $S-B$, каждая из которых подобна системе, изображенной на рис. 31. Если фигуративная точка системы $A-B$ расположена в подсистеме $A-S$, то кристаллизация жидкой фазы начинается на линиях ликвидуса $T_A E_1$ и $T_S E_1$, а заканчивается при температуре, соответствующей точке двойной эвтектики E_1 . Если же фигуративная точка системы располагается в правой подсистеме $S-B$, кристаллизация расплава начинается на линиях ликвидуса $T_S E_2$ и $T_B E_2$ и заканчивается при температуре, соответствующей второй точке двойной эвтектики E_2 . Эта точка отвечает составу системы с наименьшей температурой кристаллизации, а самым тугоплавким является химическое соединение S .

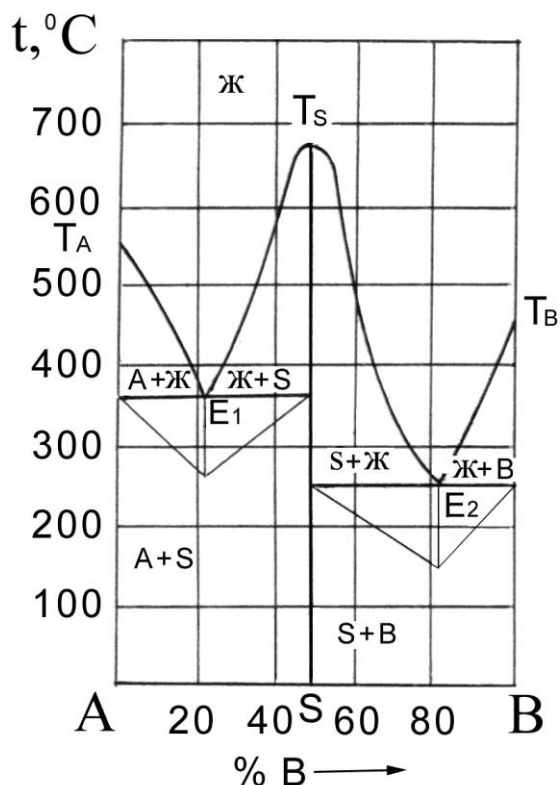


Рис. 33. Система, компоненты которой образуют химическое соединение с конгруэнтной точкой плавления

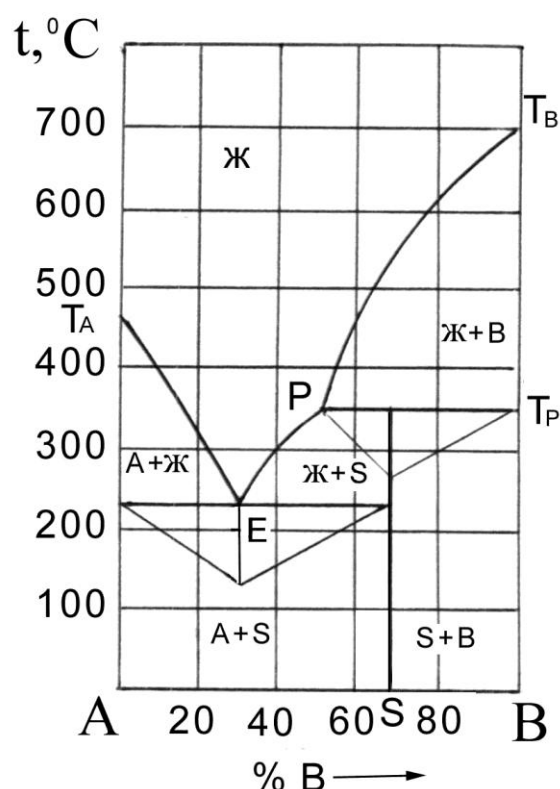


Рис. 34. Система, компоненты которой образуют химическое соединение с инконгруэнтной точкой плавления

Рисунок 34. Компоненты системы, плавящиеся соответственно при температурах T_A и T_B , также образуют одно химическое соединение S , которое, в отличие от представленного на рис. 33, плавится инконгруэнтно (с разложением). Судя по диаграмме, оно существует только при температуре ниже 350°C , обозначенной T_P , при которой происходит разложение химического соединения по обратимой реакции $S \rightleftharpoons Ж_P + B$. Эта реакция протекает слева направо при нагревании и в обратном направлении при охлаждении. Точка P , показывающая состав жидкой фазы, способной при указанной температуре реагировать с компонентом B (состав *перитектической жидкости*), образуя химическое соединение по обратной реакции, называется *перитектической (реакционной) точкой*. Поскольку при этой температуре в равновесии находятся три фазы и число степеней свободы равно нулю, процесс протекает при постоянной температуре и постоянном составе всех фаз до тех пор, пока число фаз не уменьшится.

При нагревании системы при температуре T_P исчезает химическое соединение, а при охлаждении происходит его образование в результате взаимодействия перитектической жидкости с выделившимися ранее кристаллами компонента B . В зависимости от исходного состава системы по окончании этого процесса остаются одна или две фазы. Если исходный

состав системы совпадает с составом химического соединения (в данном случае при содержании компонента B , равном 70 %), то количество перитектической жидкости и компонента B было эквивалентным и поэтому в результате их взаимодействия обе эти фазы исчезают и остается только одна – химическое соединение. При содержании компонента B выше 70 % перитектическая жидкость реагирует при T_P уже с избытком твердого компонента B , и при этой температуре исчезает только жидкость и заканчивается кристаллизация. В поле диаграммы, расположенном ниже этой температуры, остаются две твердые фазы – образовавшееся химическое соединение и остатки (реликты) компонента B . Наконец, если содержание компонента B в исходной системе составляет менее 70 %, то при взаимодействии с избытком жидкой фазы исчезает компонент B , и поэтому при температуре ниже T_P остаются в равновесии также две фазы – жидкость, насыщенная химическим соединением, и само химическое соединение. Кристаллизация такой системы заканчивается при более низкой, эвтектической температуре, где протекает процесс $Ж_E \rightarrow A + S$. Ниже этой температуры остаются две твердые фазы – A и S .

Продолжительность температурных остановок на кривых охлаждения систем различного состава и составы определяющих ее фаз характеризуются построенными на изотермах диаграммы треугольниками Таммана.

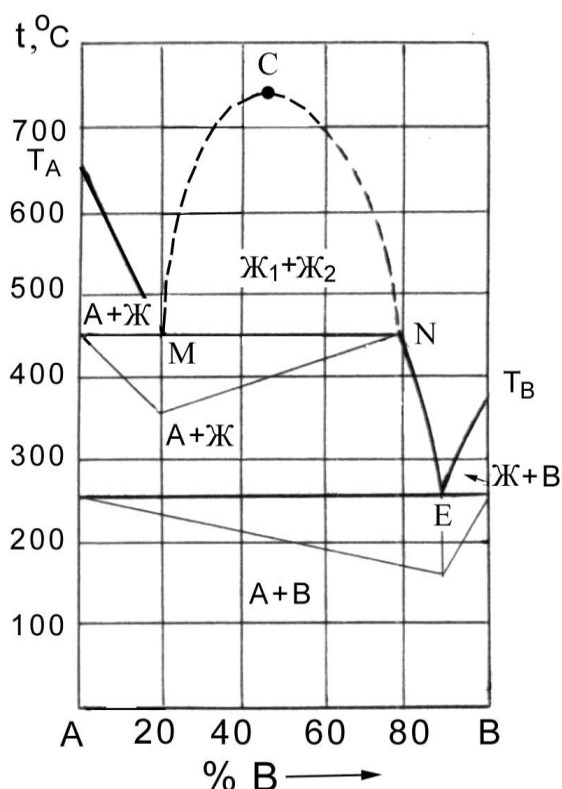


Рис. 35. Система с компонентами, ограниченно растворимыми в жидком состоянии

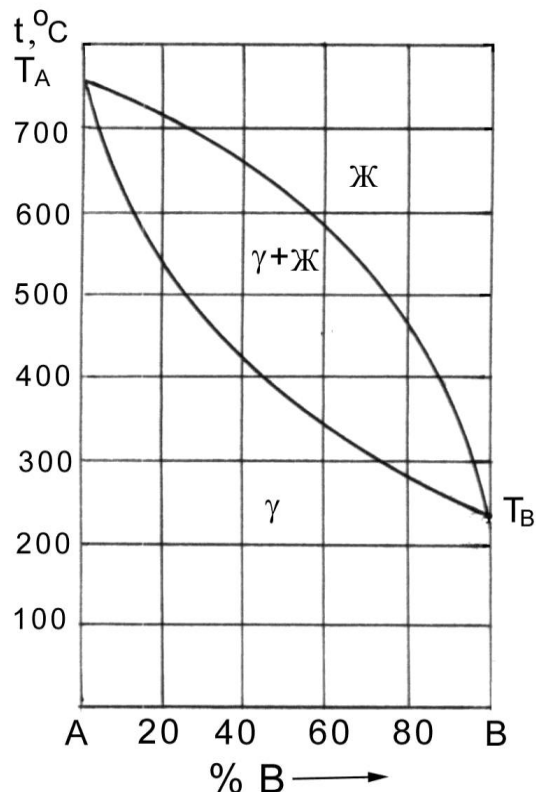


Рис. 36. Система с компонентами, неограниченно растворимыми в жидком и твердом состоянии

Рисунок 35. В отличие от диаграмм, представленных на рис. 30 и 31, на этой представлены компоненты, ограниченно растворимые в жидком состоянии, но также совершенно нерастворимые в твердом, не образующие химических соединений и не меняющие свои модификации. Точка M называется *монотектической точкой*. Ниже температуры, соответствующей этой точке, в интервале концентраций B от нуля до N имеет место *монотектическое превращение*, в результате которого жидкая фаза (фазы) распадается на твердую фазу (A) и жидкую фазу с другим соотношением компонентов системы. Точки T_A и T_B диаграммы соответствуют температуре плавления компонентов. Точка E – точка двойной эвтектики. Линии ликвидуса $T_A M$ и $N E$ показывают изменение состава жидкой фазы, находящейся в равновесии с компонентом A , третья линия ликвидуса $T_B E$ характеризует изменение состава жидкости, насыщенной компонентом B . Кристаллизация жидкой фазы начинается на линиях ликвидуса $T_A M$, $M N$, $N E$ и $T_B E$, а заканчивается при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ выделением эвтектики, состоящей из компонентов A и B . Поле диаграммы, ограниченное пунктирными линиями CM и CN (линии расслоения жидкой фазы), представлено двумя жидкими фазами – насыщенными растворами компонентов в жидком состоянии. Линии показывают взаимную растворимость компонентов в зависимости от температуры. Точка C – точка Алексеева. Эта часть диаграммы подобна рассмотренным ранее неконденсированным системам с ограниченной растворимостью жидких компонентов (см. рис. 18).

Конденсированные системы с *переменным составом твердых фаз* представлены на рис. 36–43.

Твердые фазы переменного состава называются *твердыми растворами*. В зависимости от способа образования различают два типа твердых растворов:

- 1) твердые растворы изоморфного замещения, образующиеся обычно компонентами со сходными параметрами кристаллических решеток и размерами их структурных элементов;
- 2) твердые растворы внедрения одного из компонентов в кристаллическую решетку другого, называемого в этом случае «хозяином» кристаллической решетки твердого раствора. Такого типа твердые растворы образуются между компонентами, имеющими различные параметры кристаллических решеток и структурных элементов и могут быть только ограниченными.

На диаграммах состояния состав твердых растворов как фаз переменного состава характеризуется наклонными линиями (линиями солидуса).

Рисунок 36. Это одна из простейших диаграмм состояния системы, компоненты которой неограниченно растворимы как в жидком, так и в твердом состоянии, образуя твердый раствор замещения γ .

Твердые растворы на диаграммах принято обозначать греческими буквами, а фазы постоянного состава – буквами латинского алфавита.

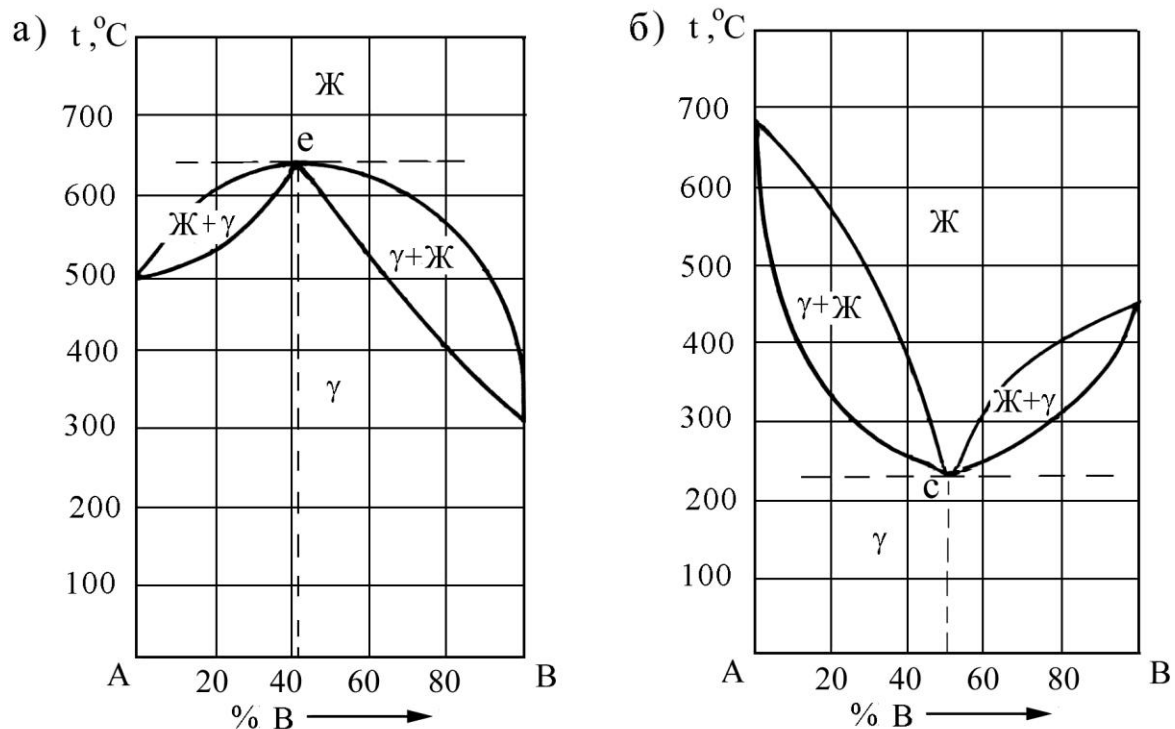


Рис. 37. Диаграммы состояния конденсированных систем, на кривых ликвидуса и солидуса которых имеются экстремальные точки

Точки плавления компонентов T_A и T_B соединены двумя наклонными линиями: верхняя — ликвидуса, показывающая температуру начала кристаллизации жидкой фазы различного состава, а также изменение состава жидкой фазы в процессе кристаллизации из нее твердого раствора γ ; нижняя — солидуса, показывающая температуру конца кристаллизации жидкости и изменение состава твердого раствора, находящегося в равновесии с жидкостью.

В поле диаграммы, расположенном между этими линиями, т. е. между температурами начала и конца кристаллизации системы, в равновесии находятся жидкая и твердая фазы, состав которых можно определить, построив при заданной температуре коноду и найдя фигуративные точки фаз на этих линиях, а относительное количество — по правилу рычага, т. е. по длине отрезков коноды, противолежащих фигуративным точкам этих фаз.

Следует обратить внимание на внешнее сходство показанной на рис. 36 диаграммы состояния конденсированной системы с диаграммой неконденсированной системы (см. рис. 16).

Рисунок 37. Так же как и в неконденсированных системах (см. рис. 17), на кривых ликвидуса и солидуса конденсированных систем, компоненты которых неограниченно изоморфно замещают друг друга в твердом растворе, могут иметь место экстремальные точки с общей горизонтальной касательной, в которых состав жидкой и твердой фаз одинаков, а температура начала и конца кристаллизации совпадают.

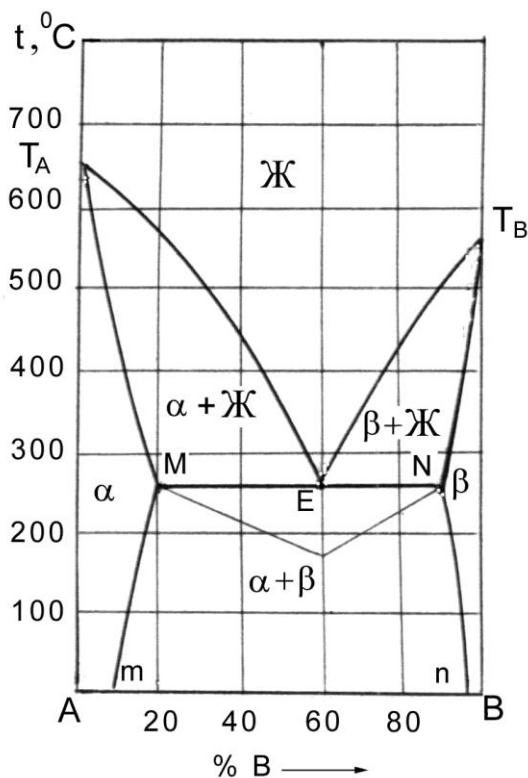


Рис. 38. Система эвтектического типа с твердыми растворами

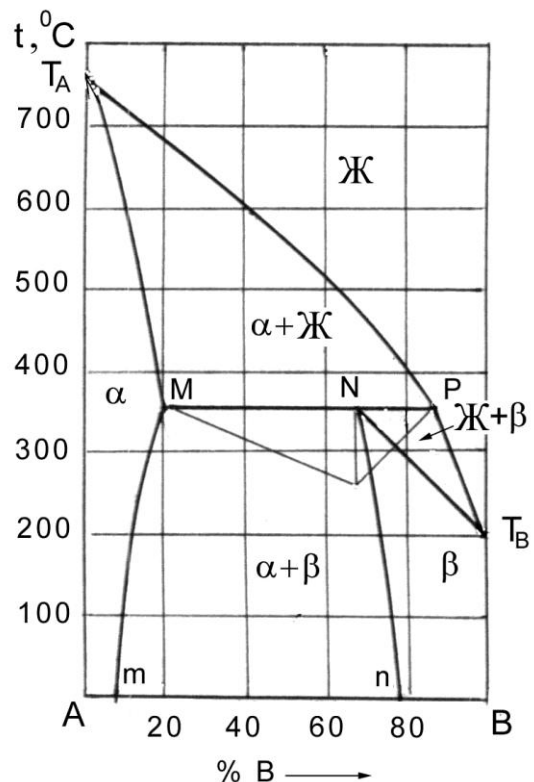


Рис. 39. Система перитектического типа с твердыми растворами

Рисунки 38 и 39. Это две диаграммы состояния компонентов, неограниченно растворимых в жидком состоянии, но ограниченно растворимых в твердом, по своей топологии аналогичные диаграммам неконденсированных систем (см. рис. 19).

Компоненты системы, представленной на рис. 39, имеют свойства, близкие к идеальным, а на линиях ликвидуса и солидуса отсутствуют экстремальные точки. В системе, представленной на рис. 38, на этих линиях имеется точка минимума, а химические и кристаллографические свойства компонентов различаются.

Линии ликвидуса на этих диаграммах (соответственно $T_A E$, $T_B E$ и $T_A P$, $P T_B$) показывают температуру начала кристаллизации и изменение состава жидкой фазы, из которой кристаллизуются твердые фазы. Компоненты не кристаллизуются из расплава в чистом виде, а образуют ограниченные твердые растворы. У одного из них, α , «хозяин» кристаллической решетки – компонент A , у второго, β , – компонент B . Иначе говоря, α – это твердый раствор компонента B в A , а β – твердый раствор A в B .

Линии солидуса (на рис. 38 $T_A M$ и $T_B N$, на рис. 39 $T_A M$ и $N T_B$) показывают изменение составов твердых растворов α и β , находящихся в равновесии с насыщенной ими жидкой фазой, а также температуру конца кристаллизации.

Линии Mm и Nn показывают влияние температуры на взаимную растворимость компонентов в насыщенных твердых растворах, находящихся в равновесии в области диаграмм, расположенной между этими линиями.

На изотермах диаграмм находятся в нонвариантном равновесии ($F = 0$) три фазы. На изотерме диаграммы, представленной на рис. 38, из жидкой фазы, имеющей состав, отвечающий точке двойной эвтектики E , совместно кристаллизуются твердые растворы α и β , т. е. взаимодействие фаз протекает по схеме $Ж_E \Leftrightarrow \alpha + \beta$. При этой температуре заканчивается кристаллизация системы. Ниже этой температуры остаются два твердых раствора, составы которых при дальнейшем понижении температуры меняются по соответствующим линиям растворимости. Продолжительность температурных остановок на кривых охлаждения, соответствующих этому процессу, можно определить по треугольнику Таммана. Ниже этой температуры остаются два твердых раствора, составы которых при дальнейшем понижении температуры меняются по соответствующим линиям растворимости.

На изотерме диаграммы, представленной на рис. 39, протекает перитектический процесс, при котором жидкая фаза, состав которой при охлаждении системы приходит в точку P , взаимодействуя с твердым раствором α , образует твердый раствор β по фазовой реакции $Ж_P + \alpha \rightarrow \beta$. Поскольку эта реакция обратима, при нагревании она протекает в противоположном направлении, т. е. происходит разложение твердого раствора β , что и показывает вершина треугольника Таммана, построенного на изотерме диаграммы.

Рисунки 40 и 41. Это диаграммы состояния систем, компоненты которых образуют *химические соединения переменного состава (бертоллиды)*. Химическое соединение плавится без разложения (см. рис. 40) или с разложением (см. рис. 41). Если сравнить эти диаграммы с представленными на рис. 33 и 34, где все твердые фазы: и компоненты, образующие аналогичные химические соединения, и сами *химические соединения имеют постоянный состав и кристаллизуются из расплава в чистом виде (дальтонида)*, то видно, что в рассматриваемых диаграммах (см. рис. 40 и 41) все твердые фазы имеют переменный состав, т. е. кристаллизуются в виде твердых растворов.

Твердый раствор α образован в результате внедрения или замещения компонента B в кристаллическую решетку компонента A . У твердого раствора β «хозяин» кристаллической решетки – компонент B , а у твердого раствора γ – химическое соединение, в кристаллической решетке которого находятся избытки компонентов. Таким образом, *бертоллиды, т. е. соединения нестехиометрического состава, можно рассматривать как различного типа твердые растворы.*

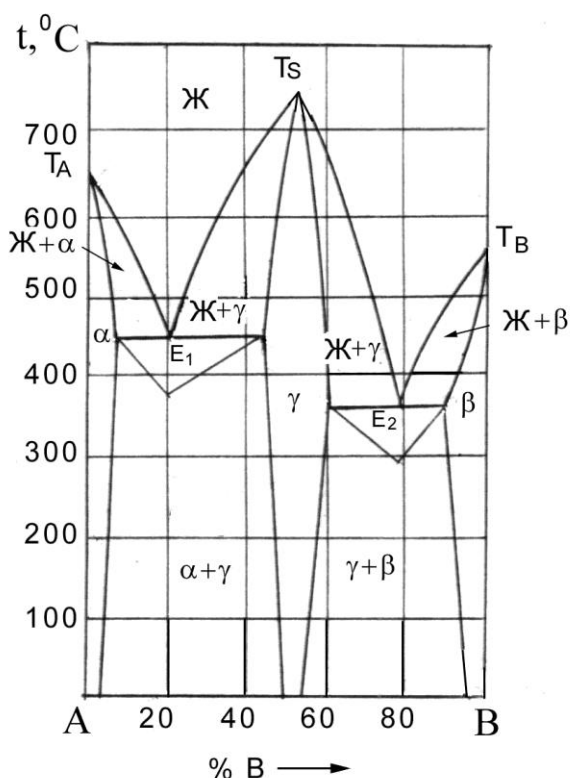


Рис. 40. Система с компонентами, образующими бертоллид, плавящийся конгруэнтно

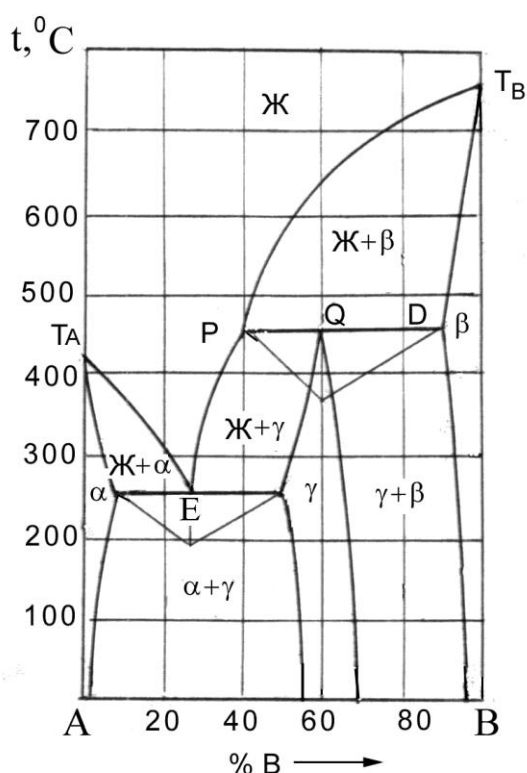


Рис. 41. Система с компонентами, образующими бертоллид, плавящийся инконгруэнтно

На рис. 40 точки T_A , T_B и T_S указывают температуры плавления или кристаллизации компонентов и конгруэнтно плавящегося соединения, E_1 и E_2 – точки двойных эвтектик, показаны фазы, находящиеся в равновесии в каждом поле диаграммы. На ее изотермах протекают эвтектические процессы: на одной $Ж_{E1} \Leftrightarrow \alpha + \gamma$, на другой $Ж_{E2} \Leftrightarrow \gamma + \beta$.

На диаграмме, представленной на рис. 41, имеются также две изотермы, на которых в невариантном равновесии находятся три фазы и между которыми протекают фазовые реакции. Одна из них связана с кристаллизацией эвтектики: $Ж_E \rightarrow \alpha + \gamma$, на другой изотерме протекает перитектическая реакция образования химического соединения (при охлаждении) или его разложения (при нагревании): $Ж_P + \beta_D \Leftrightarrow \gamma_Q$. По диаграмме можно определить, какие фазы находятся в равновесии в каждом ее поле.

Рисунки 42 и 43. Это диаграммы состояния систем, в которых компоненты образуют твердые растворы и претерпевают полиморфные превращения. Компоненты диаграммы, представленные на рис. 42, неограниченно растворимы в жидком состоянии и ограничено – в твердом. Химических соединений они не образуют. Компонент A кристаллизуется из расплава при температуре T_A , а затем при охлаждении системы испытывает полиморфное превращение, в результате которого одна кристаллическая модификация этого компонента превращается в другую. Этот процесс протекает при температуре T_{MA} . Высокотемпературная модификация

компонента A образует твердый раствор δ , а низкотемпературная – твердый раствор α . Область существования этих растворов ограничена: в растворе δ – 3 % компонента B , в растворе α – 25 % B . Компонент B не меняет модификаций и является «хозяином» кристаллической решетки твердого раствора β , в котором растворяется не более 5 % компонента A . Линии ликвидуса на этой диаграмме – T_AP , PE , T_BE , линии солидуса – T_AL , QM , T_BN , линии растворимости – Mm и Nn .

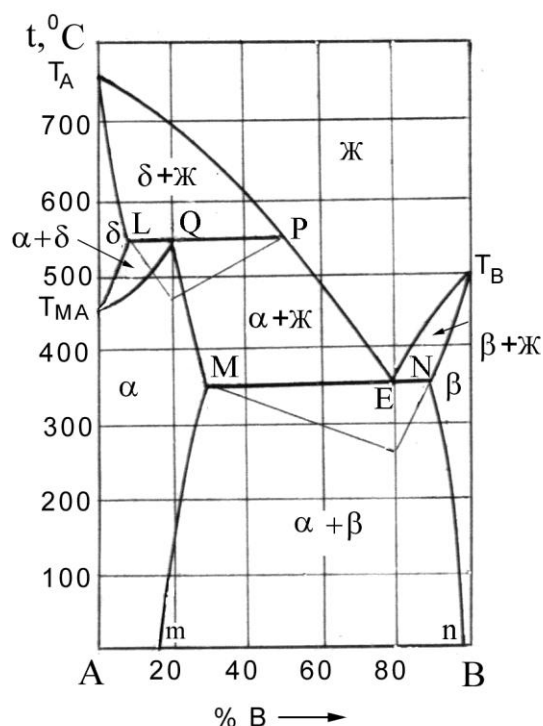


Рис. 42. Система, в которой компонент A меняет модификацию при T_{MA}

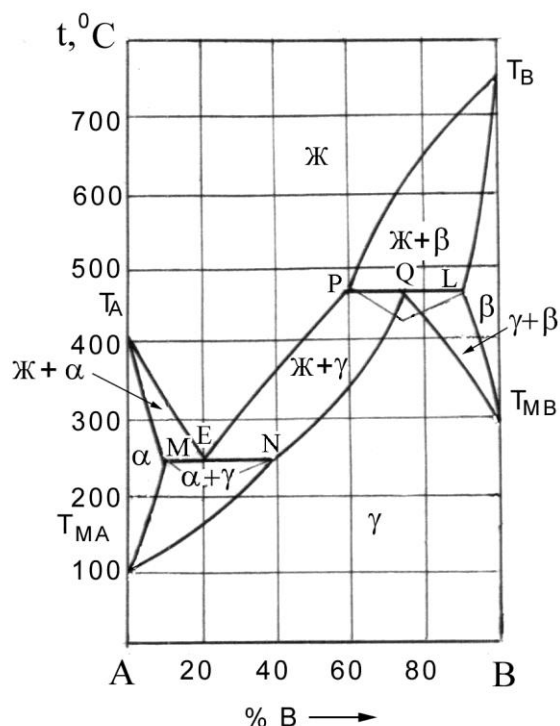


Рис. 43. Система, в которой оба компонента меняют модификацию при T_{MA} и T_{MB}

Трехфазные невариантные равновесия на изотермах диаграммы в соответствии с треугольниками Таммана выражаются следующими уравнениями: при 550 °C $Ж_P + \delta_L \rightleftharpoons \alpha_Q$, а при 350 °C кристаллизуется эвтектика $Ж_E \rightarrow \alpha_M + \beta_N$.

В отличие от компонентов диаграммы, представленной на рис. 42, на которой меняет модификацию только один компонент – B , в системе, изображенной на рис. 43, испытывают полиморфное превращение оба компонента. Компонент A этой системы кристаллизуется при температуре 400 °C (точка T_A) и меняет кристаллическую модификацию при 100 °C (точка T_{MA}). У компонента B , кристаллизующегося при температуре 750 °C (T_B), модификация меняется при 300 °C (T_{MB}).

Высокотемпературные модификации этих компонентов из-за значительных различий параметров своих кристаллических решеток весьма ограниченно растворимы друг в друге и образуют твердые растворы внедрения α и β . Однако низкотемпературные модификации вследствие

сходства их кристаллических решеток образуют неограниченный твердый раствор замещения γ , существующий в области диаграммы от 100 % A до 100 % B . Линии ликвидуса на этой диаграмме – T_AE , PE , T_BP , линии солидуса – T_AM , QN , T_BL . На полях диаграммы, ограниченных линиями $T_{MA}M$ и $T_{MA}N$, а также $T_{MB}Q$ и $T_{MB}L$, происходит постепенное превращение твердого раствора одного типа в твердый раствор другого. На изотерме диаграммы при 250 °С кристаллизуется эвтектика: $\mathcal{K}_E \rightarrow \alpha_M + \gamma_N$, а при 460 °С протекает перитектическая фазовая реакция: $\mathcal{K}_P + \beta_L \rightarrow \gamma_Q$. Продолжительность температурных остановок на кривых охлаждения систем можно определить, руководствуясь треугольниками Таммана, изображенными на изотермах диаграммы.

3.2.3. Чтение диаграмм состояния конденсированных систем

Рекомендуемая последовательность чтения диаграмм состояния конденсированных систем:

1. Обозначить поля диаграммы, точки плавления и полиморфных превращений компонентов, охарактеризовать каждую линию диаграммы и указать ее физический смысл.

2. Дать общую характеристику системы, ответив на следующие вопросы:

- Какова растворимость компонентов в жидком состоянии (неограниченная или ограниченная)?
- Образуются ли между компонентами химические соединения, как (конгруэнтно или инконгруэнтно) и при какой температуре они плавятся?
- Какие химические соединения образуются (химическая формула, состав в процентах по массе или мольных процентах)?
- Какова растворимость компонентов и химических соединений в твердом состоянии? Если образуются твердые растворы, то какова область их существования и что определяет их кристаллическую решетку?
- Меняются ли кристаллические модификации компонентов и химических соединений, при каких температурах протекают эти процессы?
- Какие фазовые взаимодействия протекают на каждой изотерме диаграммы и как выглядят на этих изотермах треугольники Таммана?
- Каков состав наиболее тугоплавкого и наиболее легкоплавкого соединения на диаграмме?

3. Охарактеризовать свойства каждого из пяти составов, заданных фигуративными точками на диаграмме, по форме табл. 1. Построить кривые нагрева (охлаждения).

Приведем пример чтения диаграммы состояния двухкомпонентной изобарической конденсированной системы. На рис. 44, *а* показано задание для прочтения диаграммы состояния системы медь - магний, а на рис. 44, *б, в* и в табл. 2 – выполненное задание.

Эта диаграмма представлена комбинацией геометрических элементов, содержащихся на типовых диаграммах, изображенных на рис. 33 и 40, и предварительное ознакомление с ними позволяет значительно упростить ее чтение.

Температура плавления (кристаллизации) меди $T_{Cu} = 1083\text{ }^{\circ}\text{C}$, а магния $T_{Mg} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$. В расплавленном состоянии эти металлы неограниченно растворимы и образуют одну жидкую фазу. Магний кристаллизуется из двухкомпонентного расплава в чистом виде, а медь – в виде твердого раствора α , область существования которого ограничена пределами от 0 до 6,8 мольных % Mg и в котором "хозяином" кристаллической решетки является медь. Кристаллические модификации компонентов не меняются.

Медь и магний образуют два химических соединения, плавящиеся конгруэнтно. Первое из них – S_1 , содержащее 33,3 атомных процента (ат. %) магния, соответствующее химической формуле $MgCu_2$, плавящееся при температуре $819\text{ }^{\circ}\text{C}$, является "хозяином" кристаллической решетки твердого раствора γ (бертоллида), существующего в области от 32 до 36 ат. % магния. Второе химическое соединение – S_2 плавится при $568\text{ }^{\circ}\text{C}$ и имеет постоянный стехиометрический состав, выражаемый химической формулой Mg_2Cu (66,7 ат. % Mg).

На изотермах диаграммы происходит кристаллизация эвтектик по фазовым реакциям: при температуре $722\text{ }^{\circ}\text{C}$ $J_{E1} \rightarrow \alpha + \gamma$ при $552\text{ }^{\circ}\text{C}$ $J_{E2} \rightarrow \gamma + S_2$, при $485\text{ }^{\circ}\text{C}$ $J_{E3} \rightarrow S_2 + Mg$. При этих температурах заканчивается кристаллизация расплава, а при нагревании начинается плавление твердых фаз. Состав самого легкоплавкого сплава соответствует точке двойной эвтектики E_3 (85,5 ат. % Mg), а наиболее высокая температура плавления в этой системе у чистой меди.

Свойства данной системы для пяти заданных точек представлены в табл. 2. Исходный состав сплавов определяется проектированием точек на ось абсцисс. Если в равновесии находится одна фаза, то состав этой фазы соответствует исходному ее составу, если же в равновесии находятся две фазы, то для определения их состава проводится конода до пересечения с линиями (ликвидуса, солидуса, растворимости и др.) с последующим проектированием точек пересечения на ось абсцисс. Относительное количество фаз, находящихся при этом в равновесии, вычисляется по правилу рычага. Если в инвариантном равновесии находятся три фазы, то состав этих фаз определяется соответствующими точками на изотермах диаграммы.

На рис. 44, в представлены кривые охлаждения сплавов заданного фигуративными точками состава.

Таблица 2

Характеристика свойств составов, заданных фигуративными точками на диаграмме Cu–Mg

Точка	Исходный состав системы, ат. % Mg	Число фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, ат. % Mg	Относительное количество фаз, ат. % от общей массы	Температура кристаллизации, °C		Число степеней свободы системы $F = K + 1 - \Phi$
						начала	конца	
1	10	2	α (1') Ж (1'')	4 20	62,5 37,5	990	722	1
2	25	2	α (2') γ (2')	6 32	27 73	780	722	1
3	33,3	1	α	33,3	100	819	819	2
4	50	2	γ (4') Ж (4'')	36 57	33,3 66,7	730	552	1
5	50	3	Ж (E ₂) γ (L) S ₂	59 37 67	Ж = γ + S ₂	730	552	0
6	14	3	Ж (E ₁) γ (N) α (M)	22 8 31	Ж = α + γ	940	722	0

ЗАДАЧИ

Прочитать диаграммы. Исходные данные представлены на рис. 45–69.

Задача	Рисунок	Задача	Рисунок	Задача	Рисунок
50	45	58	53	66	61
51	46	59	54	67	62
52	47	60	55	68	63
53	48	61	56	69	64
54	49	62	57	70	65
55	50	63	58	71	66
56	51	64	59	72	67
57	52	65	60	73	68
				74	69

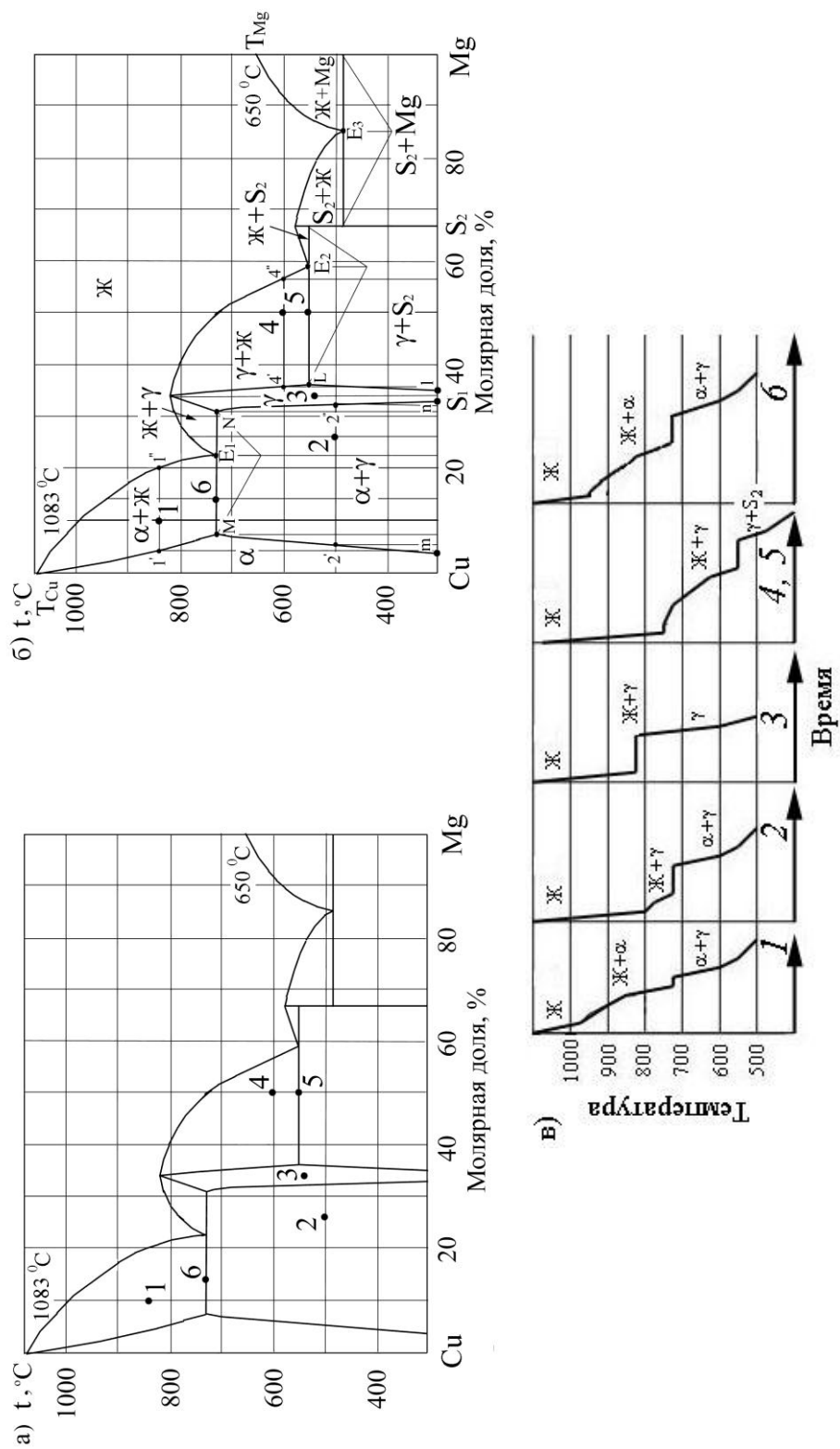


Рис. 44. Диаграмма состояния системы медь – магний: а – задание для чтения; б – обозначены поля и выполнены все необходимые дополнительные построения; в – кривые охлаждения сплавов заданного состава (точки 1–5)

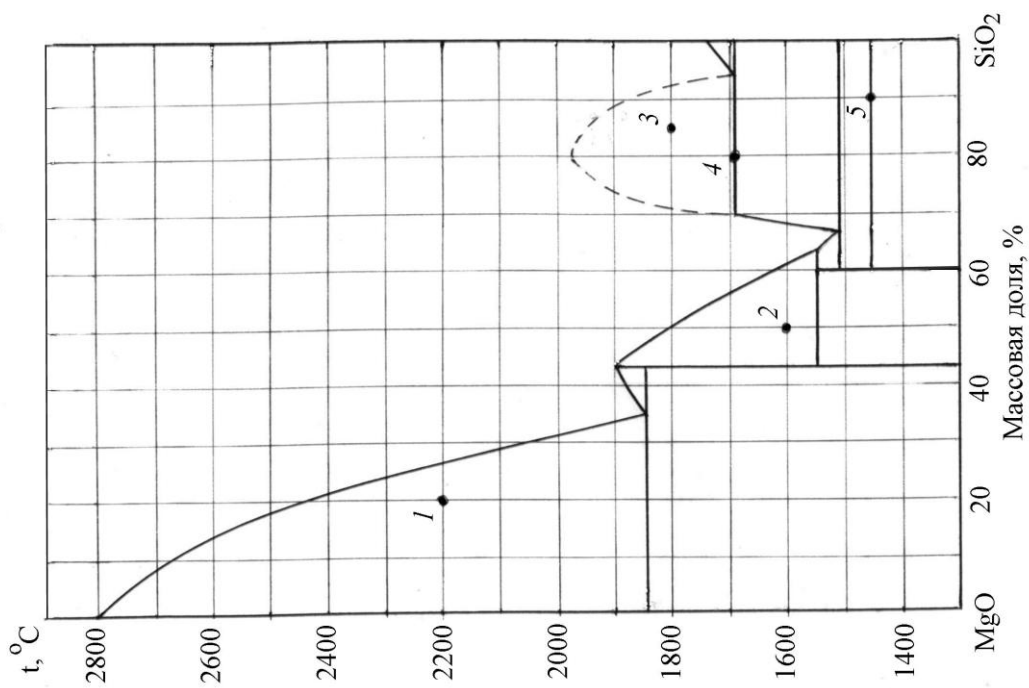


Рис. 45. Бинарная система $\text{MgO}-\text{SiO}_2$

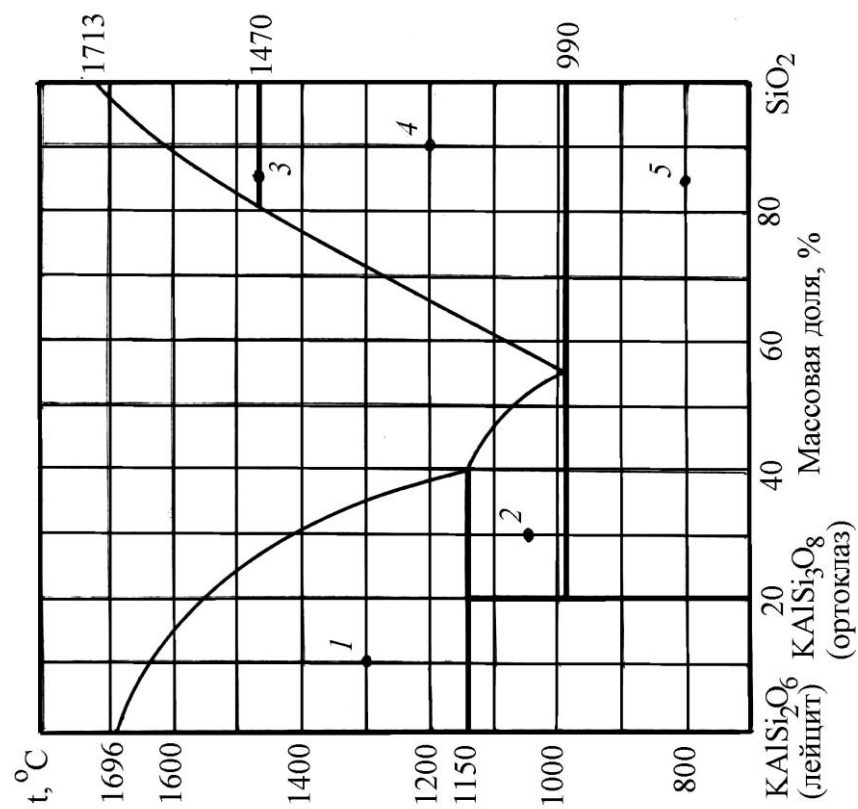


Рис. 46. Бинарная система $\text{KAlSi}_2\text{O}_6-\text{SiO}_2$

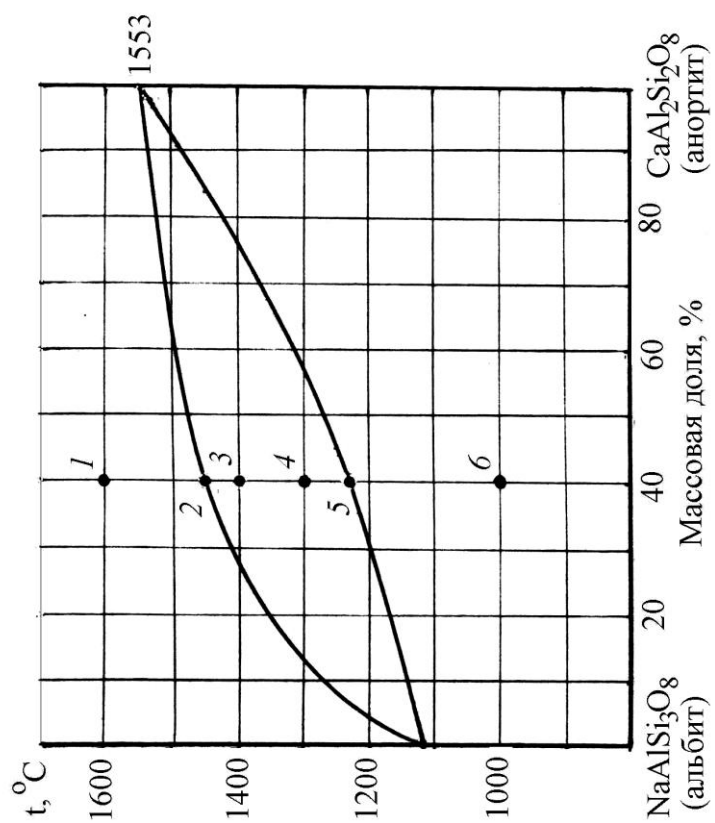


Рис. 47. Бинарная система альбит-анортит

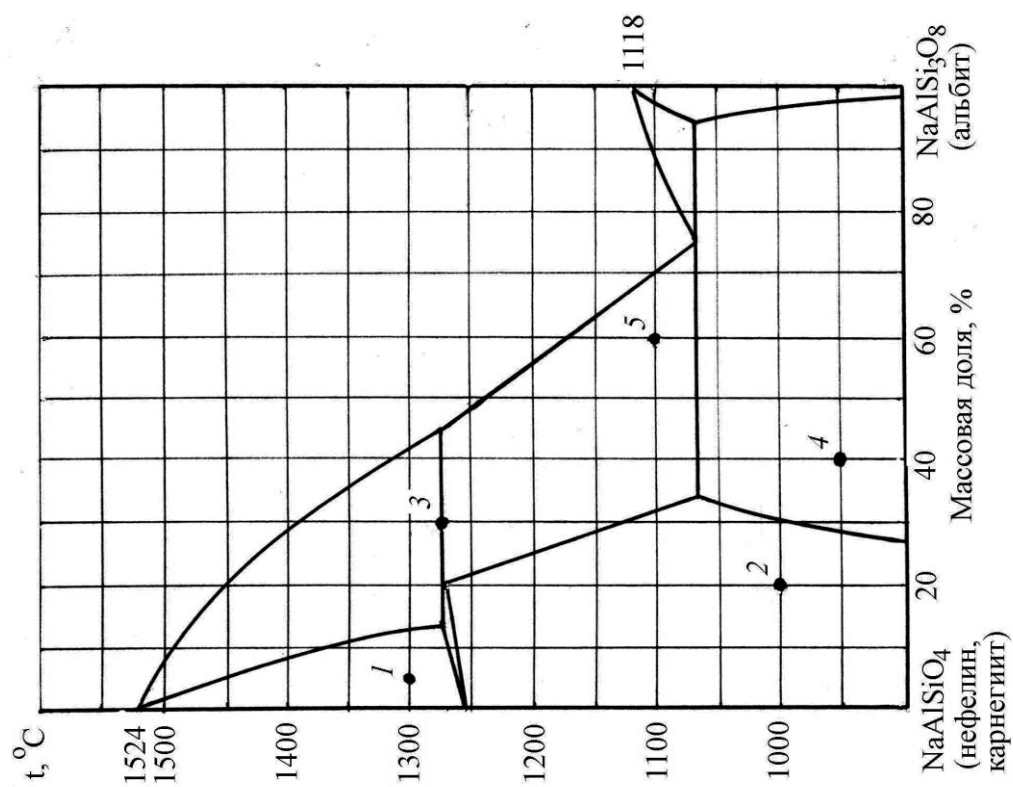


Рис. 48. Бинарная система нефелин-альбит

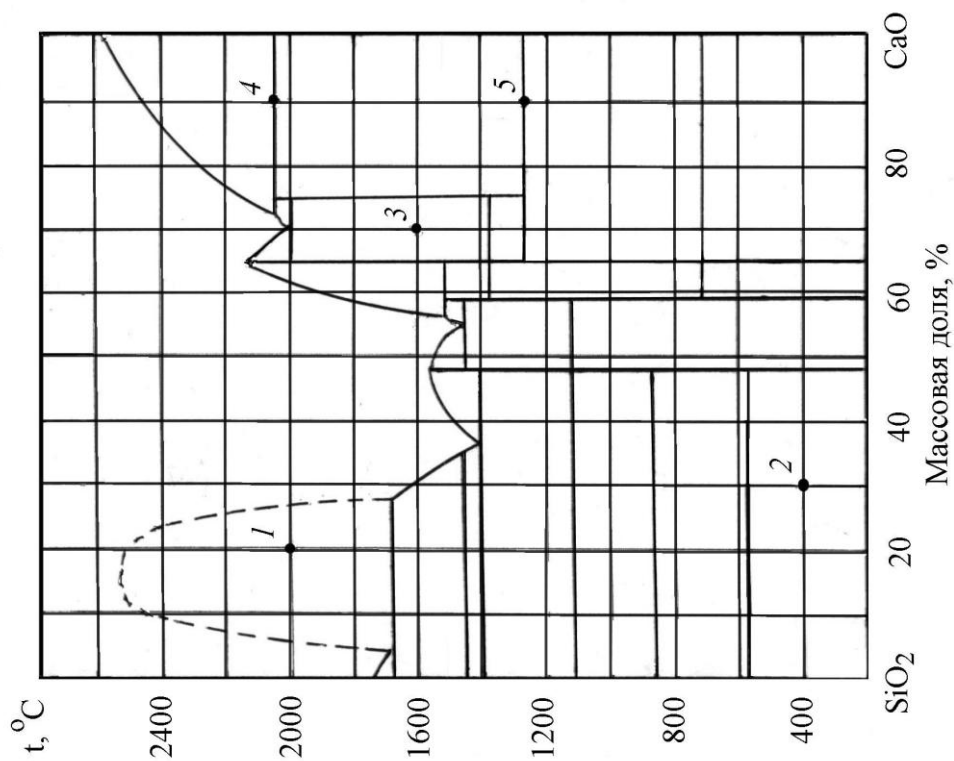


Рис. 49. Бинарная система SiO_2 - CaO

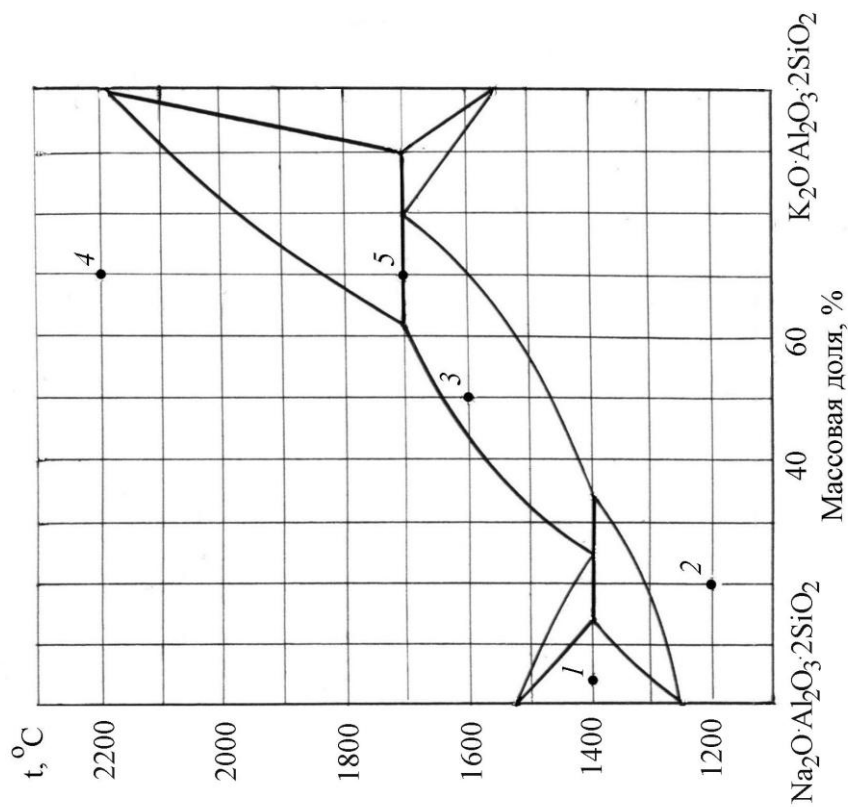


Рис. 50. Бинарная система
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

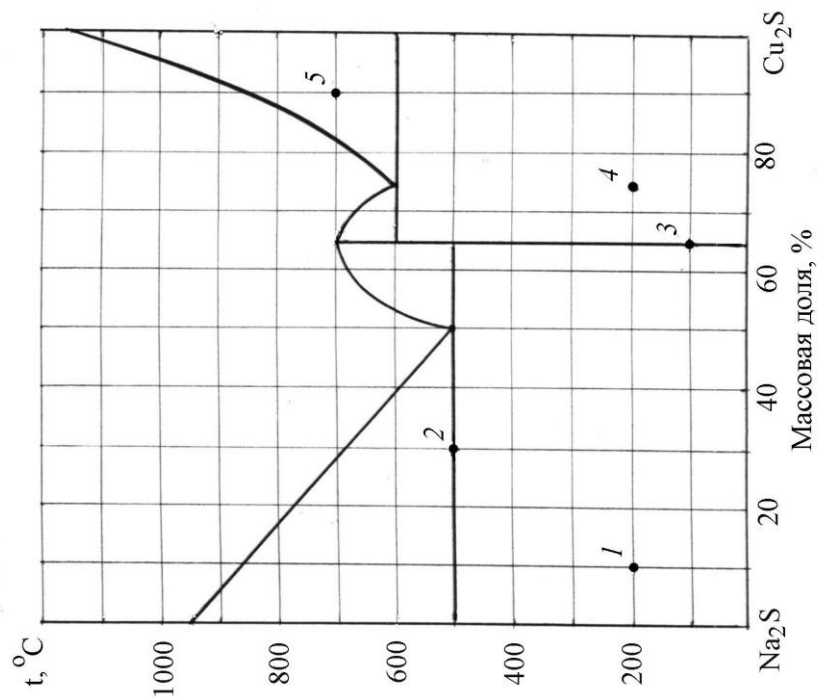


Рис. 52. Бинарная система сульфид натрия—сульфид меди

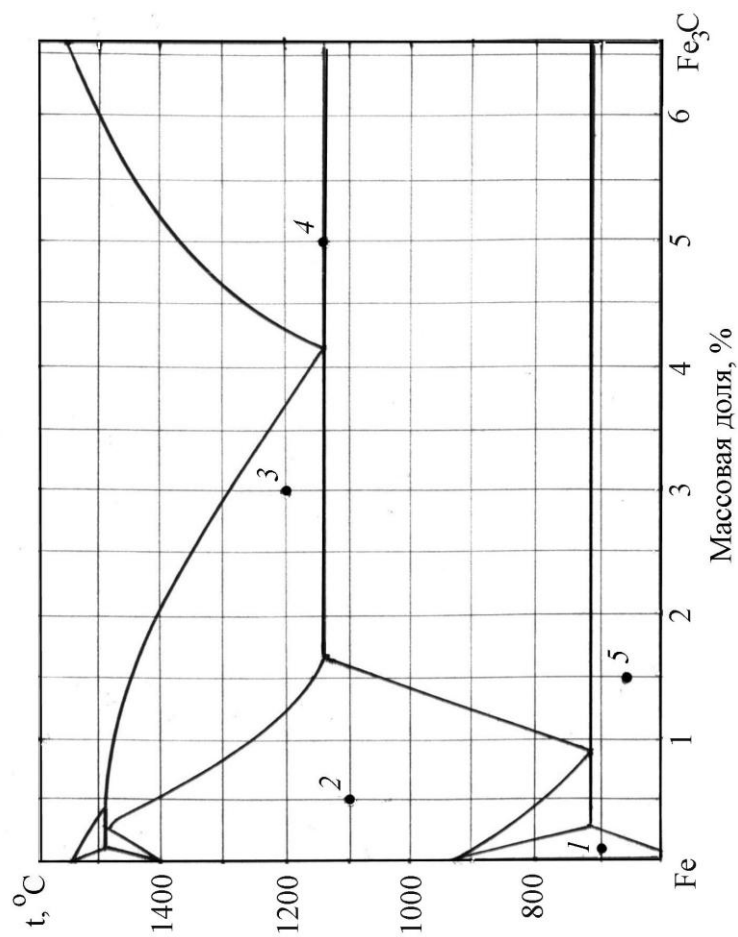


Рис. 51. Бинарная система железо—углерод

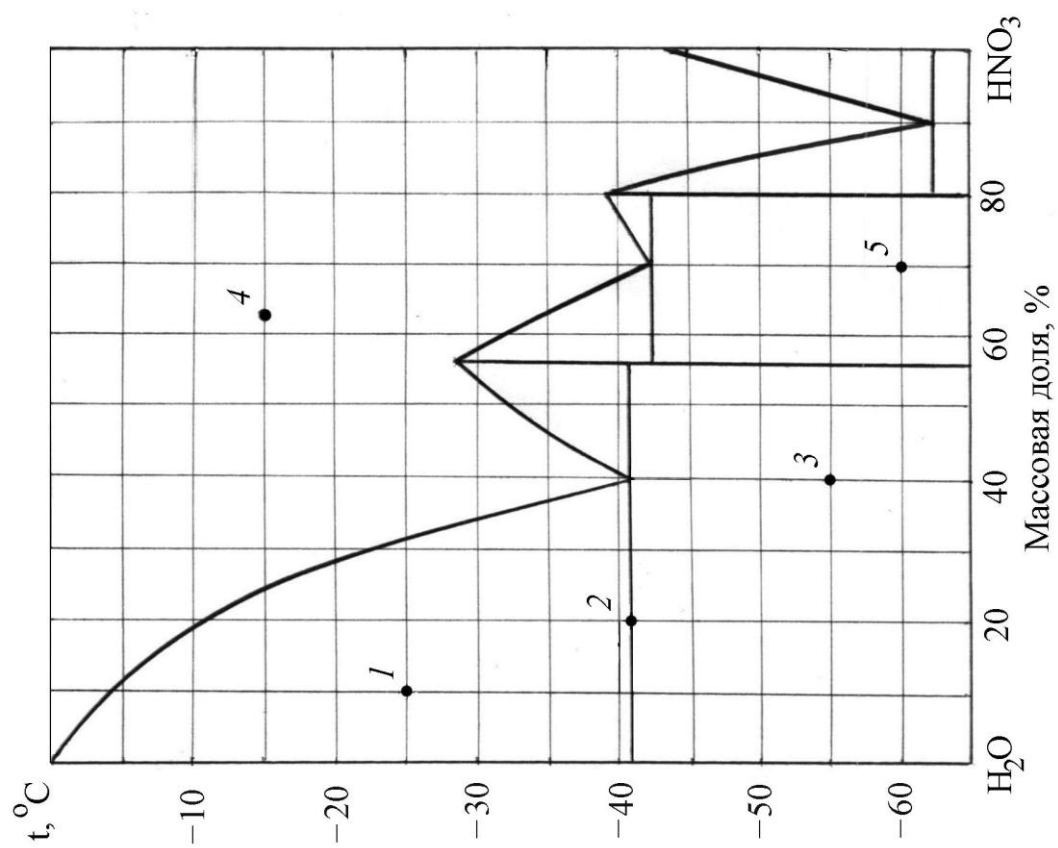
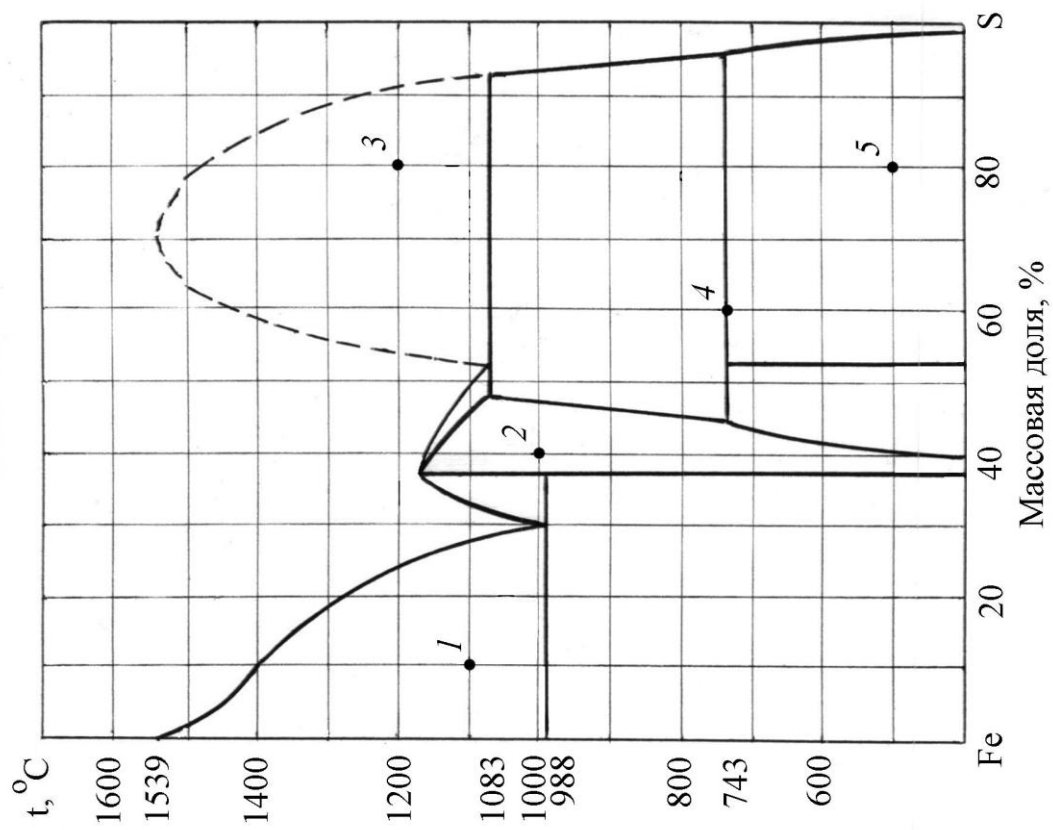
Рис. 53. Бинарная система $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ 

Рис. 54. Бинарная система железо-сера

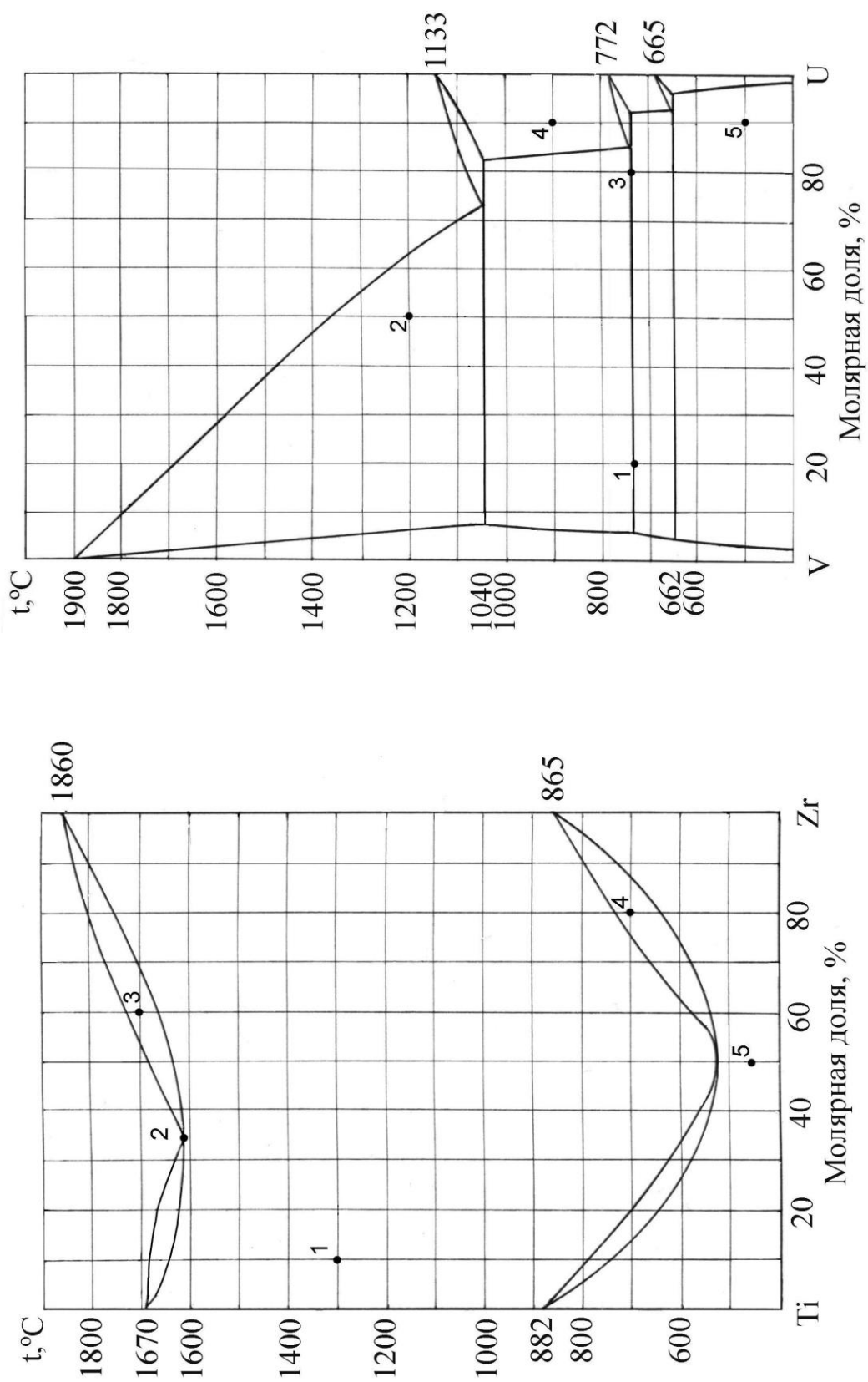


Рис. 55. Бинарная система титан-цирконий

Рис. 56. Бинарная система ванадий-уран

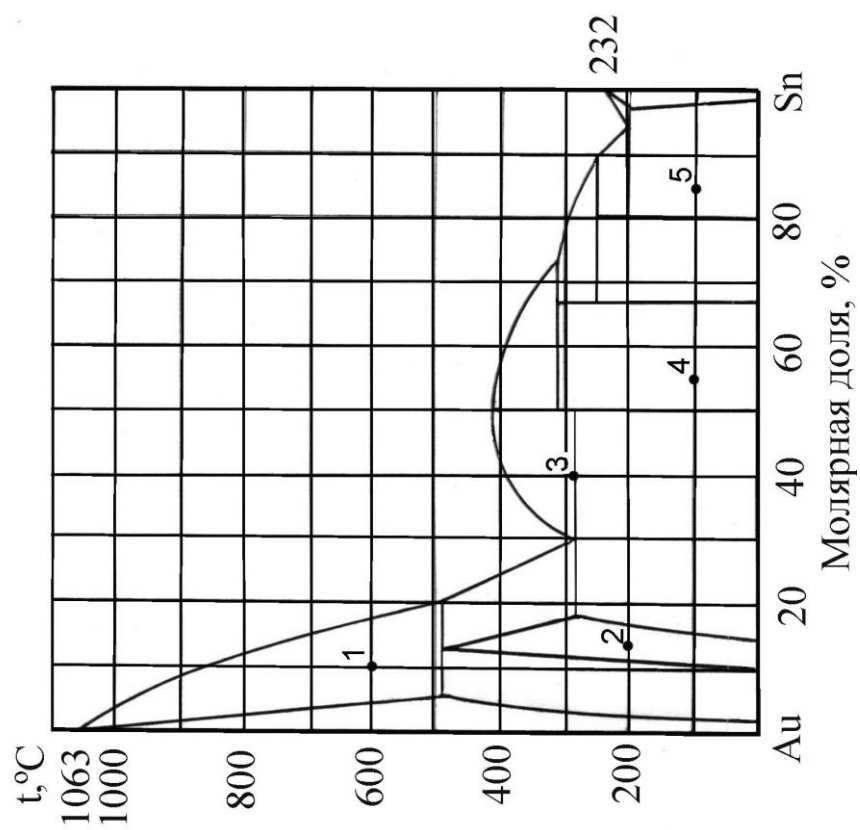


Рис. 57. Бинарная система золото–олово

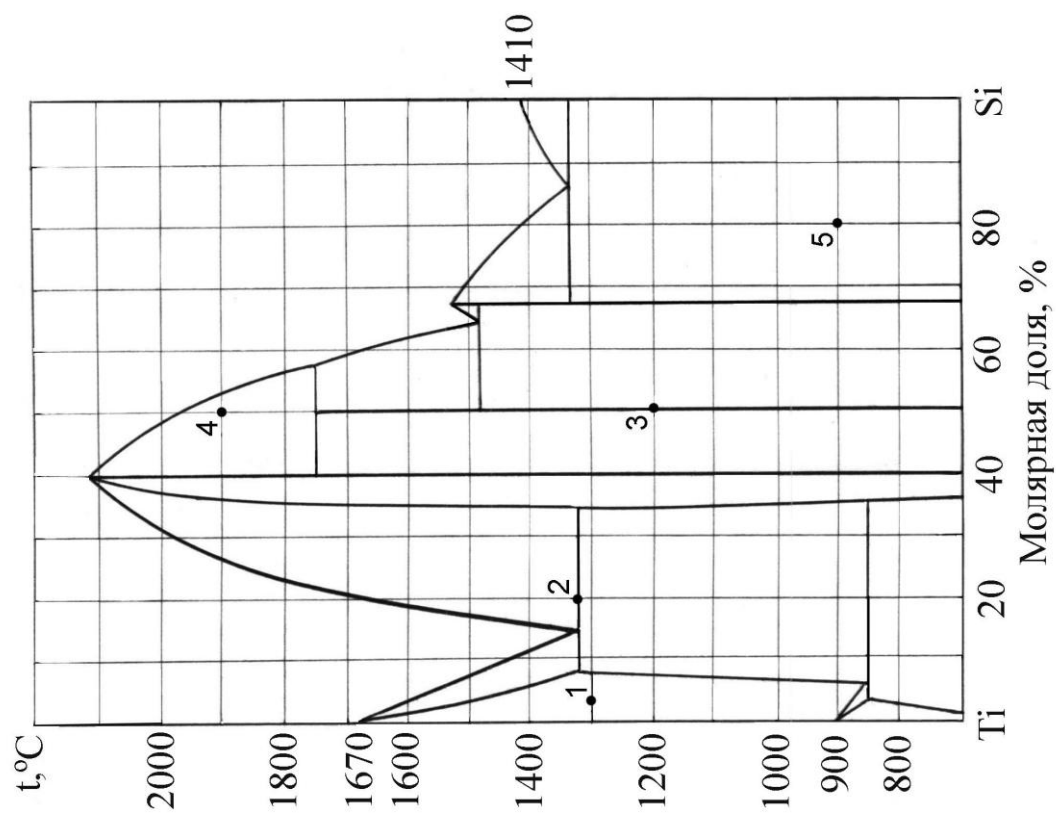


Рис. 58. Бинарная система титан–кремний

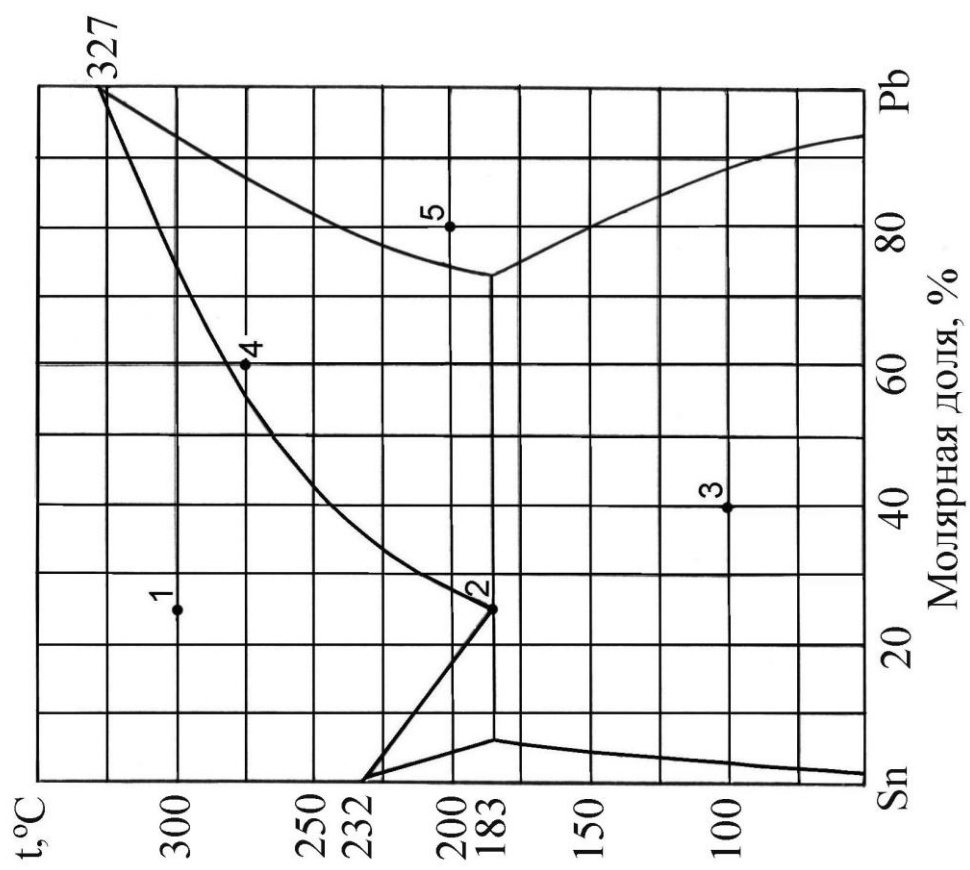


Рис. 59. Бинарная система платина–рений

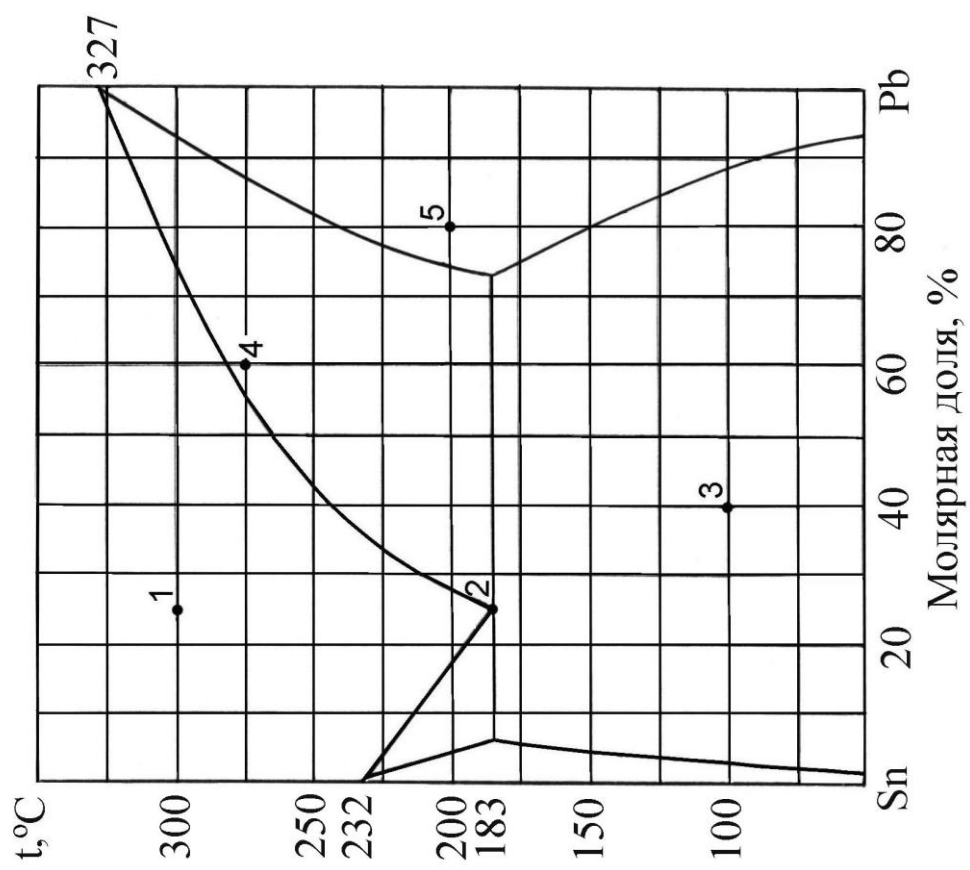


Рис. 60. Бинарная система олово–свинец

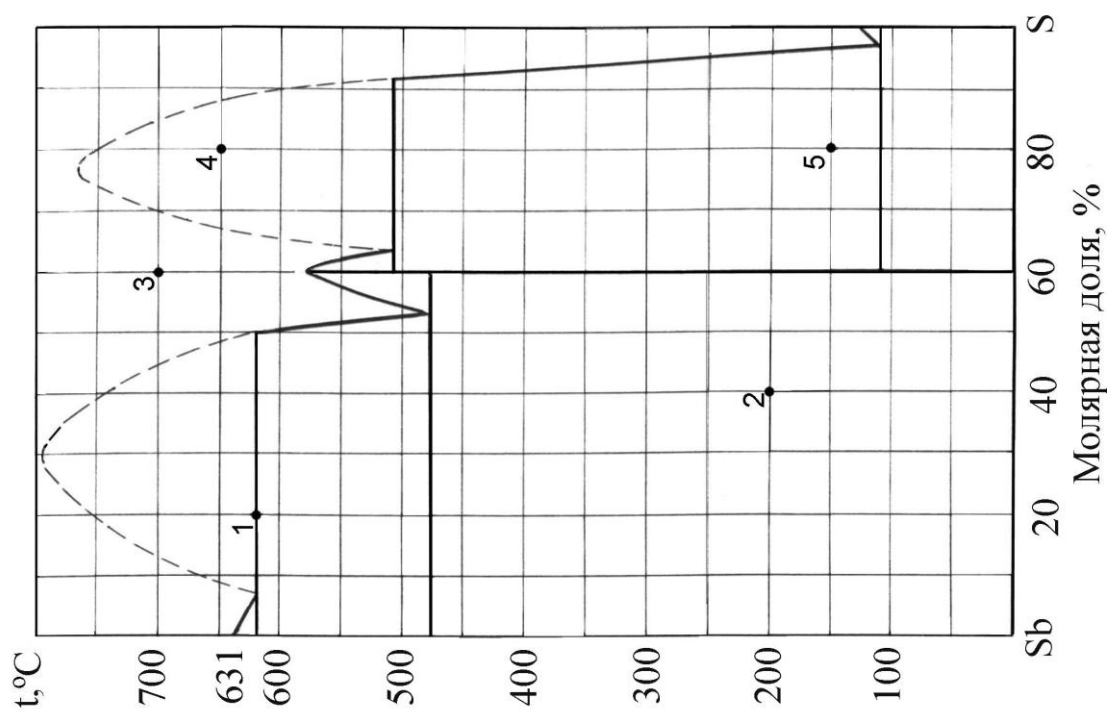


Рис. 61. Бинарная система сурьма–сера

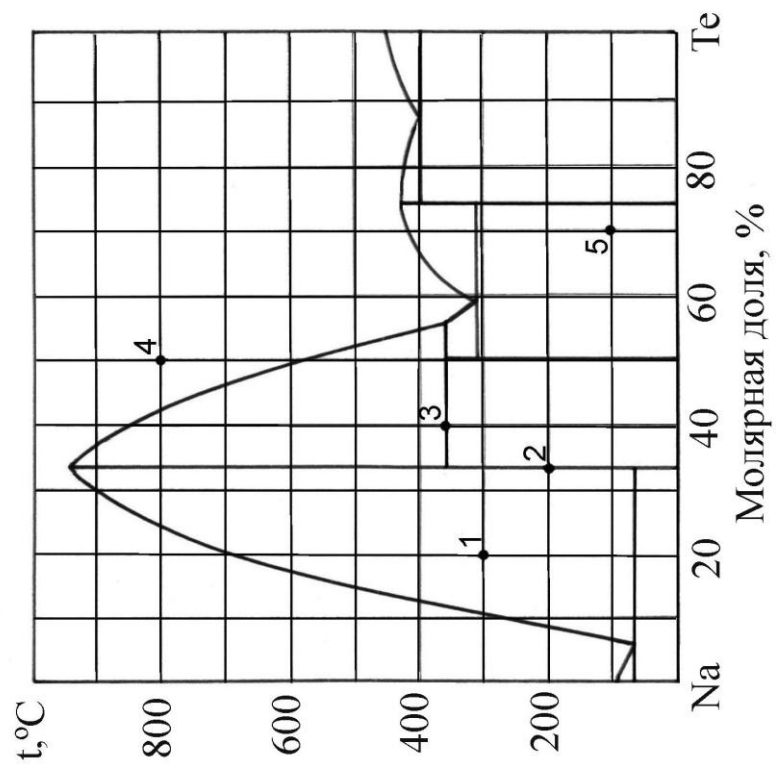


Рис. 62. Бинарная система натрий–теллур

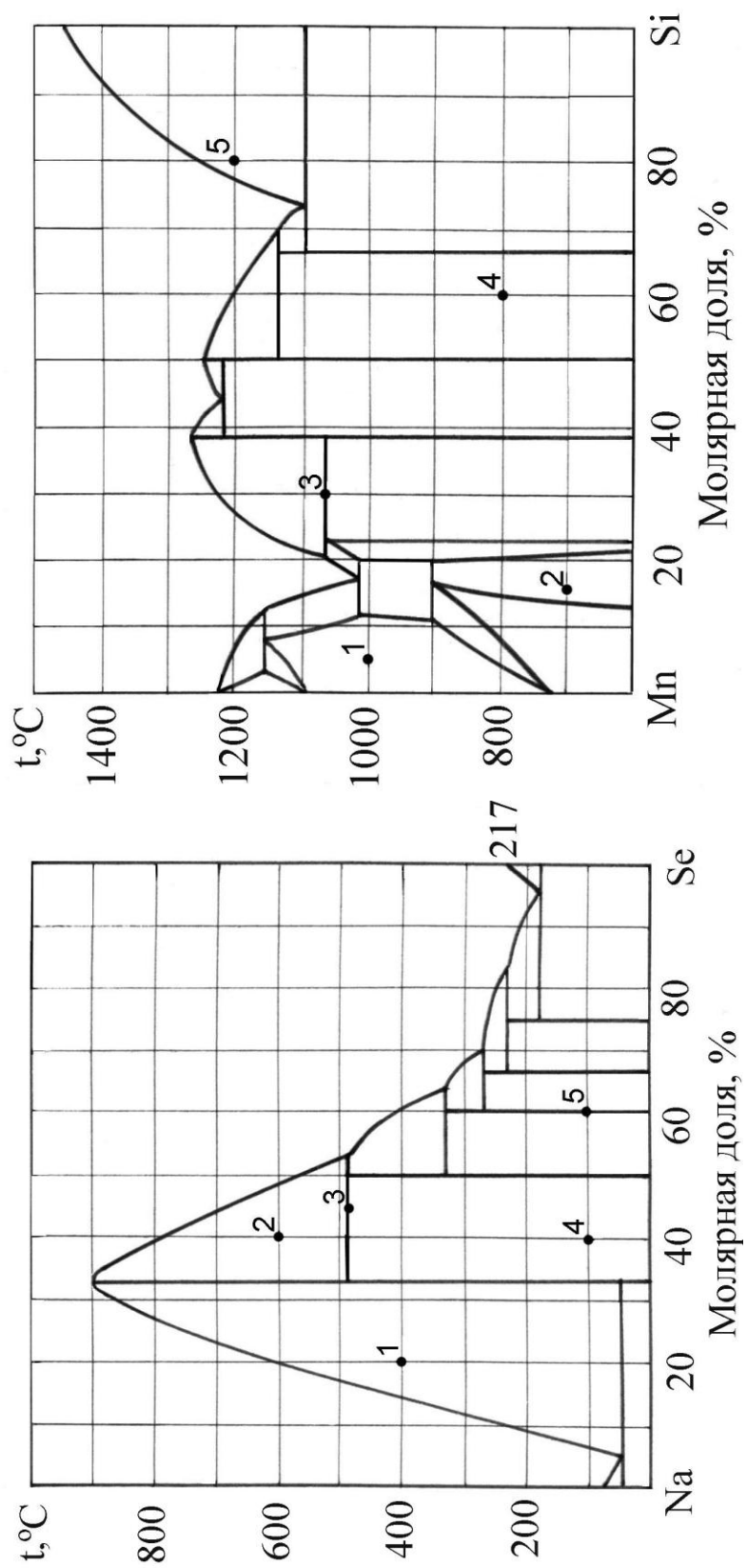


Рис. 63. Бинарная система натрий–селен

Рис. 64. Бинарная система марганец–кремний

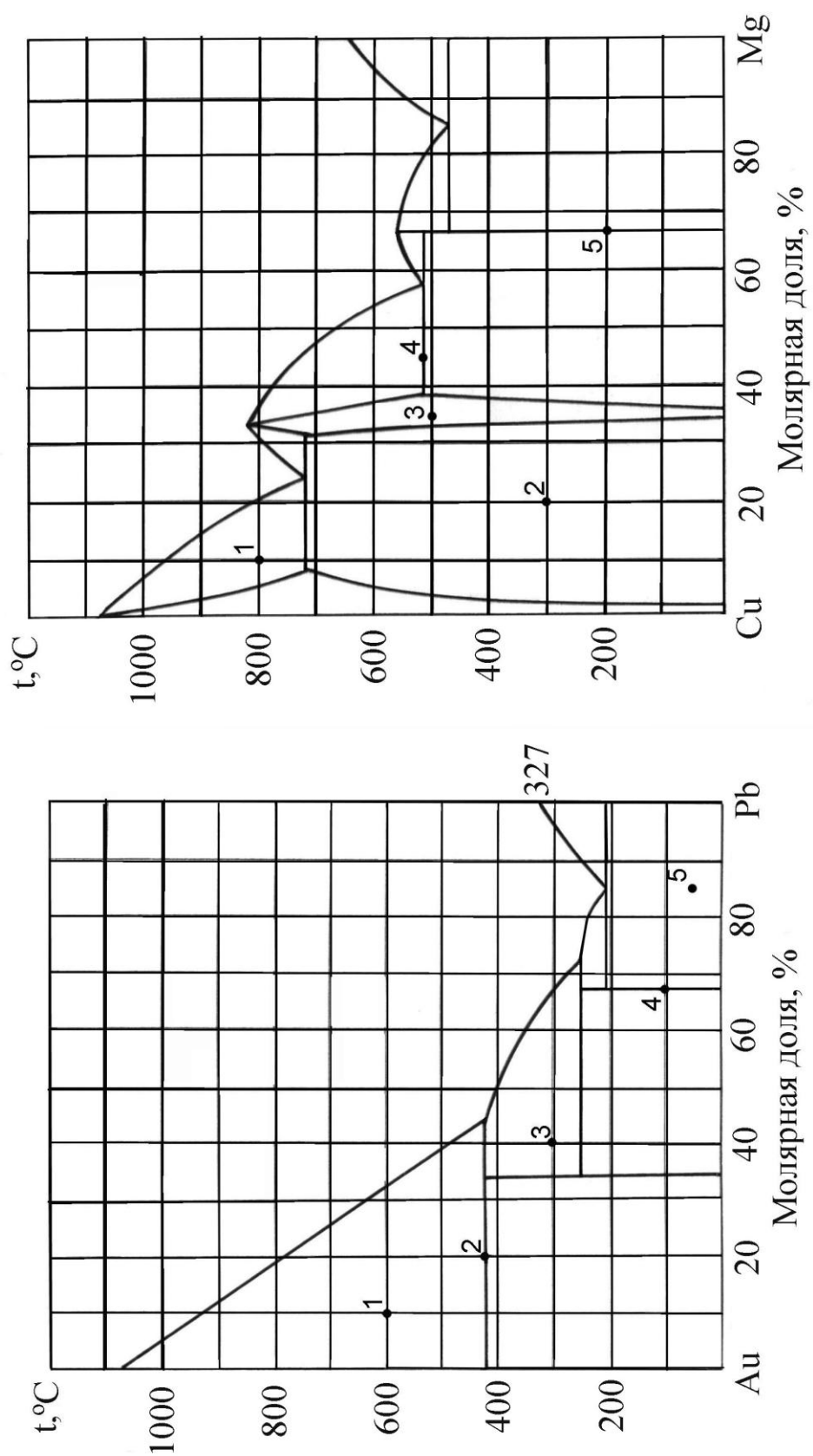


Рис. 65. Бинарная система золото–свинец

Рис. 66. Бинарная система медь–магний

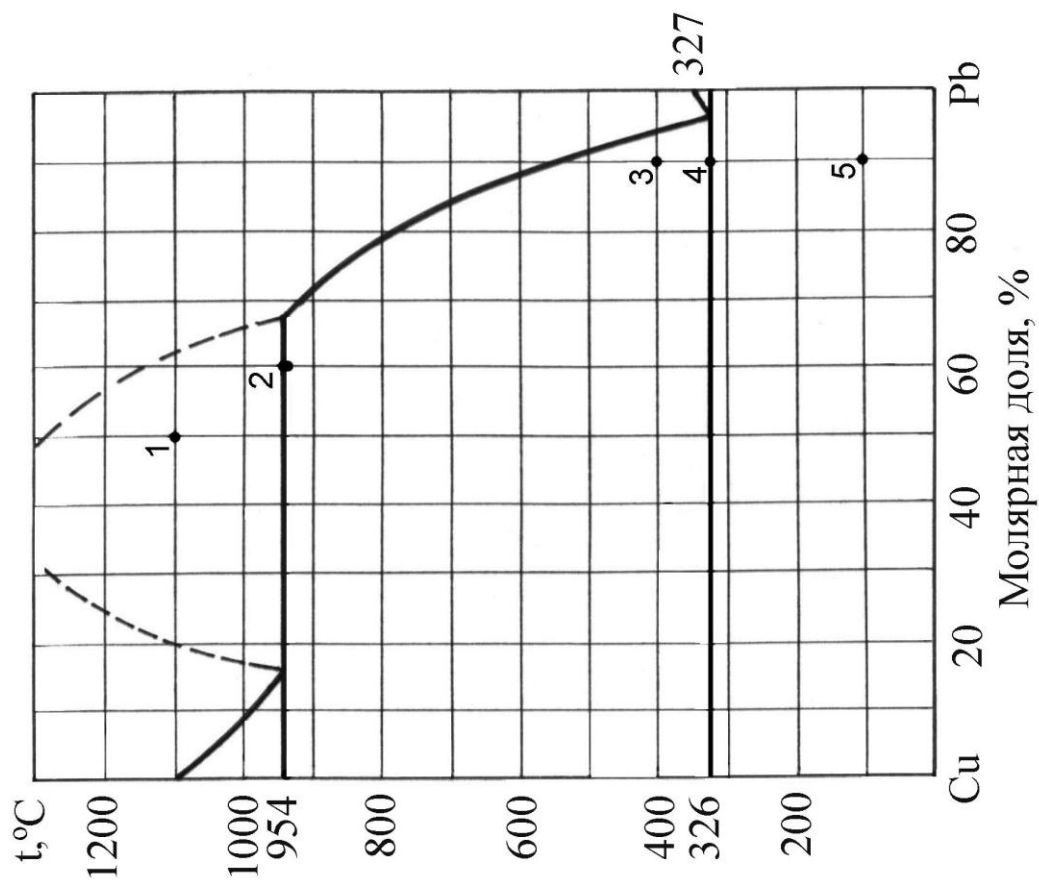


Рис. 67. Бинарная система медь–свинец

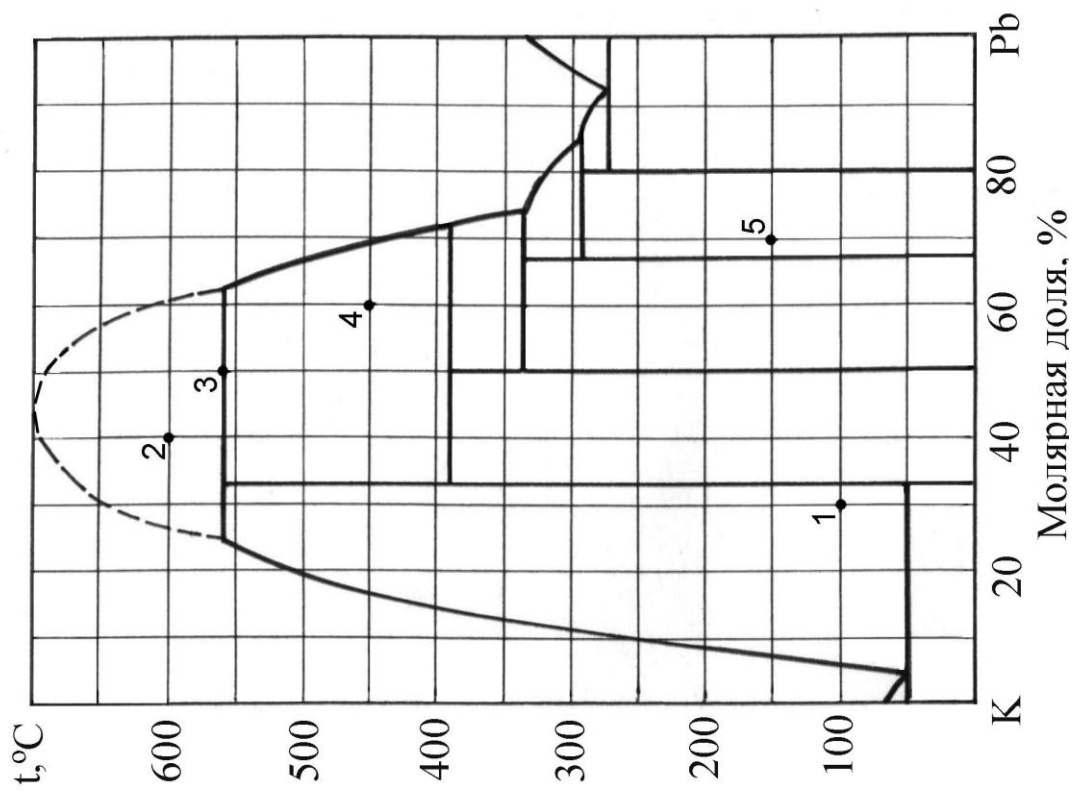


Рис. 68. Бинарная система калий–свинец

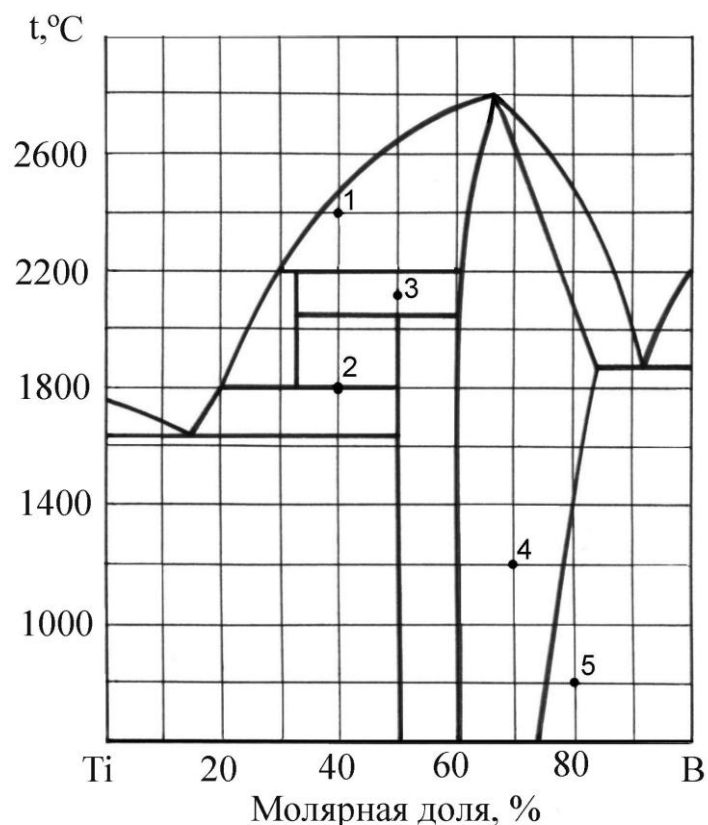


Рис. 69. Бинарная система титан–бор

3.2.4. Построение диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем по заданной характеристике компонентов

В основе физико-химического анализа, как метода изучения реальных многокомпонентных систем, созданного и развитого благодаря работам академика Н.С. Курнакова и его школы и получившего широкое применение во многих областях современной науки и техники, лежат два принципа – *принцип непрерывности* и *принцип соответствия*.

Принцип непрерывности Н.С. Курнаков сформулировал следующим образом: "При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно; при этом свойства системы, взятой в целом, изменяются тоже непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают наличные". Например, непрерывным изменениям состава жидких или твердых растворов отвечают непрерывные изменения их свойств: плотности, электропроводности, давления пара и др. Появление новой или исчезновение существующей фазы изменяет свойства всей системы в целом, вызывает изломы и остановки на кривой зависимости физического свойства от состава или другого параметра состояния.

Принцип соответствия формулируется следующим образом: каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме состояния определенный геометрический образ. Следовательно, располагая этим геометрическим образом, адекватно

отражающим определенное сочетание свойств компонентов, т. е. типовыми диаграммами состояния, можно обнаружить эти свойства на диаграмме состояния исследуемой системы. Такая задача решается при чтении диаграмм состояния (задачи 51–75). Можно решать и обратную задачу, цель которой заключается в построении диаграммы состояния, адекватно отражающей заданную характеристику свойств системы. Решение этой задачи также требует знания типовых диаграмм.

Так, например, алюминий (658 °С) и кальций (816 °С), неограниченно растворимые друг в друге в расплавленном состоянии, образуют два химических соединения. Одно из них, CaAl_2 , плавится конгруэнтно при 1079 °С и при температуре 549 °С находится в равновесии с кальцием и жидкой фазой, содержащей 73 % Са. Другое соединение, CaAl_3 , разлагается при температуре 700 °С на CaAl_2 и жидкость, содержащую 14 % Са. При температуре 616 °С жидкая фаза, содержащая 7,6 % Са, находится в равновесии с кристаллами CaAl_3 и твердой фазой, содержащей примерно 0,7 % кальция. При 450 °С кристаллический кальций испытывает полиморфное превращение.

В задачу входит построение диаграммы состояния системы алюминий-кальций, обозначение полей, показ на изотермах треугольников Таммана. Требуется определить состав и массовое количество находящихся в равновесии фаз при 600 °С, если проба сплава была приготовлена путем смешения равных по массе навесок алюминия и кальция. Составы даны в процентах по массе.

Решение. Поскольку в условии задачи составы выражены в процентах по массе кальция, следует, прежде всего, рассчитать состав химических соединений, выразив его тем же способом. Содержание кальция в CaAl_3 и CaAl_2 составляет соответственно

$$\frac{M_{\text{Ca}}}{M_{\text{Ca}} + 3 \cdot M_{\text{Al}}} = \frac{40,08}{40,08 + 3 \cdot 26,98} 100 = 33,12 \%;$$

$$\frac{M_{\text{Ca}}}{M_{\text{Ca}} + 2 \cdot M_{\text{Al}}} = \frac{40,08}{40,08 + 2 \cdot 26,98} 100 = 42,62 \%,$$

где M_{Ca} и M_{Al} – атомная масса кальция (40,08) и алюминия (26,98), соответственно.

Далее можно построить диаграмму состояния, отложив в масштабе на отрезке оси абсцисс состав системы, а на оси ординат – температуру с учетом ее минимального и максимального значений, заданных в условии задачи. Затем проводятся вертикальные прямые, соответствующие составам химических соединений, откладываются точки плавления индивидуальных веществ этой системы (компонентов и химических соединений между ними), а также проводятся горизонтальные прямые – изотермы, отвечающие безвариантным равновесиям фаз в этой системе, и указываются фигуративные точки этих фаз.

Результаты первого этапа построения представлены на рис. 70, а.

Теперь можно провести линии ликвидус, соединяя в подсистеме Al–CaAl₂ линиями произвольной формы точку плавления алюминия T_{Al} с точкой двойной эвтектики E_1 , а точку плавления соединения CaAl₂, обозначенную как T_{S2} – с перитектической точкой P , а затем эту точку с точкой E_1 . В подсистеме CaAl₂–Ca две линии ликвидус проводят из точек плавления этих веществ до точки двойной эвтектики E_2 .

Завершающий этап построения диаграммы – проведение линии солидус T_{AlM} и линии Mm , показывающей изменение растворимости кальция в алюминии в твердом растворе α (рис. 70, б).

При обозначении фаз, находящихся в равновесии на полях диаграммы, следует руководствоваться принятыми в типовых диаграммах стандартами и правилом фаз Гиббса. В данном случае приняты следующие обозначения: J – жидкая фаза (расплав); S_1 – химическое соединение CaAl₃, плавящееся с разложением при 700 °C; S_2 – химическое соединение CaAl₂, плавящееся конгруэнтно при 1079 °C; α -Ca и β -Ca – кристаллические модификации кальция; α – твердый раствор кальция и алюминия.

Наклонные линии диаграммы соответствуют фазам переменного состава, вертикальные прямые – фазам постоянного состава. На горизонтальных прямых в безвариантном равновесии находятся три фазы, между которыми протекают реакции: при 700 °C разложение химического соединения $CaAl_3 \rightarrow J_P + CaAl_2$, при 616 °C и 545 °C кристаллизуются эвтектики – при 616 °C $J_{E1} \rightarrow \alpha + CaAl_3$; при 545 °C $J_{E2} \rightarrow CaAl_2 + Ca$. При температуре 450 °C происходит полиморфное превращение кальция: $\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \beta\text{-Ca}$. Вершины треугольников Таммана, построенные на изотермах диаграммы, соответствуют определяющим фазам, от количества которых зависит продолжительность температурных остановок на кривых охлаждения. Теперь можно ответить на вопросы задания.

1. Проба сплава, содержащего 50 % по массе кальция и алюминия при температуре 600 °C (см. рис. 70, точка 1) представлена двумя находящимися в равновесии фазами: жидкой и кристаллами соединения CaAl₂. Состав этих фаз определяем, проведя через точку 1 горизонтальную прямую (коноду) и используя тем самым одну степень свободы, которую имеет система в этой точке. Состав жидкой фазы соответствует точке 1'' на линии ликвидус и составляет примерно 73 % Ca. Твердая фаза в соответствии с ранее выполненными расчетами содержит 42,62 % Ca (точка 1') или приблизительно 43 % Ca.

Относительное количество этих фаз вычисляется по правилу рычага, т. е. по длине отрезков коноды, противолежащих фигуративным точкам фаз. Длина коноды, пропорциональная общей массе фаз: 30 ед. (73–43), а отрезков коноды 1''–1 и 1–1' соответственно 23 ед. (73–50) и 7 ед. (50 – 43). Следовательно, относительное количество твердой фазы $(23/30)100 = 76,7\%$ от общей массы, а относительное количество жидкой $(7/30)100 = 23,3\%$.

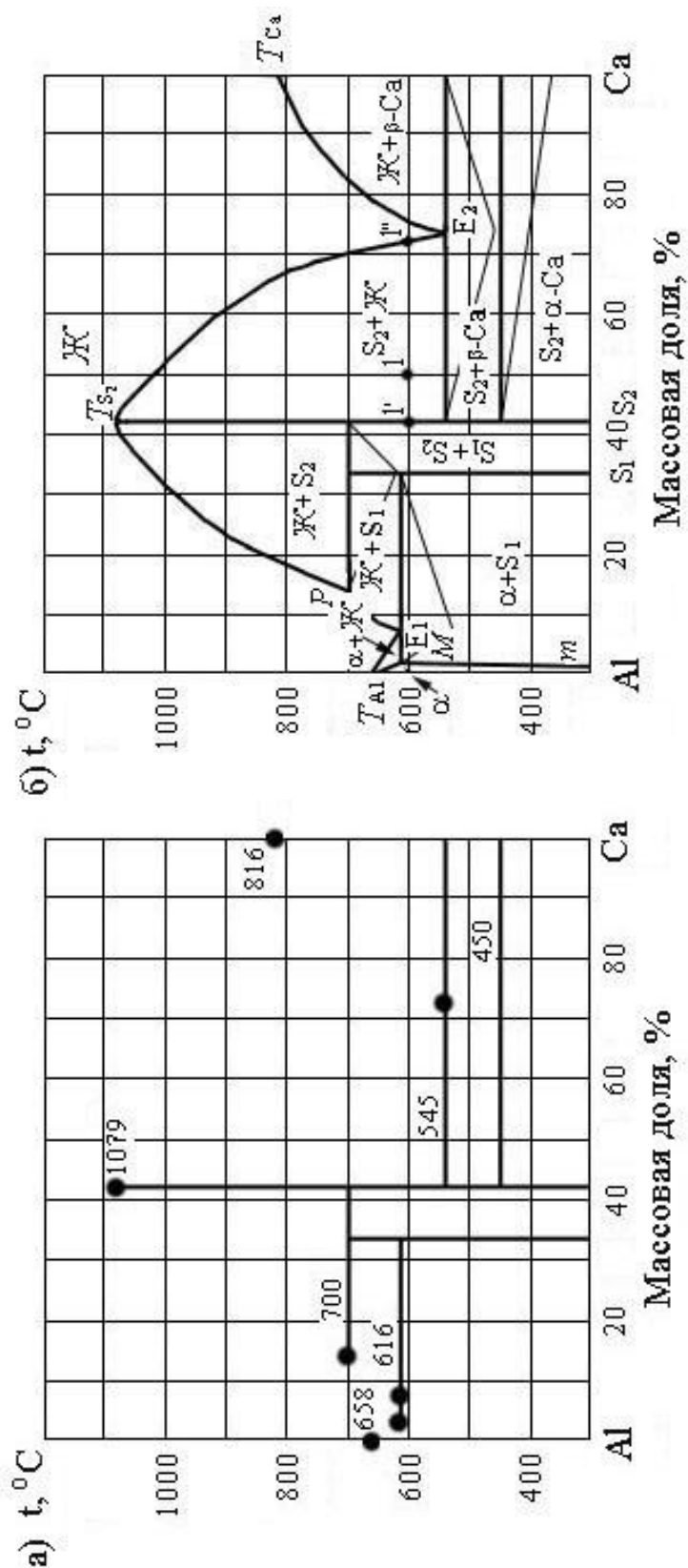


Рис. 70. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной конденсированной системы алюминий–кальций:
 a – этап 1; b – этап 2

2. Кристаллизация жидкой пробы, содержащей 50 % кальция, начинается, судя по диаграмме, при температуре 1025 °С и заканчивается при 545 °С. В пределах этих температур из расплава длительное время

(равновесно) кристаллизуется только одна твердая фаза – химическое соединение CaAl_3 .

ЗАДАЧИ

По заданной характеристике конденсированной двухкомпонентной системы изобразить диаграмму ее состояния, обозначить поля диаграммы. На изотермах изобразить треугольники Таммана, соответствующие протекающим фазовым реакциям. Дать характеристику системы, ответить на вопросы и выполнить задания.

Состав систем в задачах 75–93 выражен в процентах по массе, а в задачах 94–99 – в мольных (атомных) процентах. В скобках указаны температуры плавления (кристаллизации) индивидуальных веществ.

75. Компоненты Li_2MoO_4 (700 °C) и K_2MoO_4 (910 °C) образуют химическое соединение $\text{Li}_2\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$ (571 °C), плавящееся конгруэнтно и при 412 °C претерпевающее изоморфное превращение. K_2MoO_4 имеет два полиморфных превращения: при 480 и 458 °C. Составы эвтектик 43 и 75 % K_2MoO_4 при температурах, соответственно, $t_{E1} = 310$ °C и $t_{E2} = 380$ °C. Сколько граммов твердой фазы и какого состава получится из 1 кг сплава, содержащего 20 % K_2MoO_4 при температуре 550 °C?

76. Компоненты NH_4NO_3 (165 °C) и AgNO_3 (210 °C) образуют соединение $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$, плавящееся инконгруэнтно при 110 °C, причем равновесная жидкость содержит 60 % AgNO_3 . Нитрат аммония имеет четыре модификации с температурами превращений 125, 85 и 35 °C, а нитрат серебра – две модификации с температурой превращения 160 °C. Эвтектика содержит 30 % AgNO_3 при температуре 100 °C. Сколько жидкости и какого состава образует система, содержащая 65 % AgNO_3 , если масса ее 10 кг и она нагрета до 120 °C?

77. Компоненты Al_2O_3 (2053 °C) и SiO_2 (1710 °C) образуют соединение $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муллит), которое при 1820 °C разлагается на Al_2O_3 и жидкую фазу, содержащую 40 % Al_2O_3 . Эвтектика содержит 93 % SiO_2 при 1545 °C. При 1480 °C SiO_2 претерпевает полиморфное превращение. Как будет меняться фазовый состав системы, содержащей 70 % Al_2O_3 , при нагревании (охлаждении)?

78. Компоненты MgO (2800 °C) и SiO_2 (1726 °C) образуют два химических соединения: Mg_2SiO_4 , плавящееся конгруэнтно при 1860 °C и дающее с MgO эвтектику при 1760 °C (62 % MgO), и MgSiO_3 , распадающееся при 1560 °C на Mg_2SiO_4 и жидкость, содержащую 38 % MgO . Вторая эвтектика образуется при 1550 °C (35 % MgO). При 1700 °C SiO_2 находится в равновесии с двумя жидкими фазами, содержащими 2 и 29 % MgO . При 1480 °C SiO_2 меняет кристаллическую модификацию. Какую твердую фазу и в каком количестве можно получить из 3 кг расплава, содержащего 50 % MgO , охладив его до 1600 °C?

79. Компоненты Fe (1535 °C) и Sb (630 °C) образуют два химических соединения: FeSb₂ и FeSb. Соединение FeSb₂ разлагается при 728 °C на жидкость, содержащую 93 % Sb, и другое соединение – FeSb (1010 °C). Эвтектики образуются при 1000 и 628 °C и содержат соответственно 50,5 и 98,5 % Sb. Область твердых растворов существует до 12 % сурьмы. Сколько граммов FeSb можно получить при 850 °C из 100 г сплава, содержащего 75 % Sb?

80. Компоненты кобальт (1490 °C) и сурьма (630 °C) образуют два химических соединения: CoSb, которое плавится при 1190 °C, и CoSb₂, разлагающееся при 900 °C на CoSb и жидкость, содержащую 91 % Sb. Эвтектики образуются при 1090 °C (40 % Sb) и 620 °C (99 % Sb). Область твердых растворов существует до 12 % Sb. Сколько жидкости и какого состава будет содержать система из 60 % Sb при 1100 °C, если исходное количество ее 10 кг?

81. Компоненты Pb (327 °C) и Hg (–39 °C) неограниченно растворимы в жидком состоянии. Химических соединений не образуют. Жидкая фаза, содержащая 98 % Hg, при –40 °C находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами, содержащими 35 и 100 % Hg. Какого состава жидкость образуется системой, содержащей 55 % ртути, при температуре 20 °C?

82. Компоненты Mg (651 °C) и Ni (1452 °C) образуют соединение MgNi₂ с температурой плавления 1145 °C и соединение Mg₂Ni, которое разлагается при 770 °C на жидкость, содержащую 50 % Ni, и другое соединение – MgNi₂. Эвтектики содержат 23 % Ni (510 °C) и 89% Ni (1080 °C). Сколько граммов твердого никеля можно получить из 2 кг расплава, содержащего 95 % Ni при температуре 1150 °C?

83. Компоненты Pd (1557 °C) и Pb (327 °C) образуют четыре химических соединения: PdPb₂ (454 °C), PdPb, разлагающееся при 495 °C на жидкость, содержащую 70 % Pb, и Pd₃Pb₂, также разлагающееся при 830 °C на жидкость, содержащую 60 % Pb, и Pd₃Pb (1240 °C). Твердые растворы образуются в интервале содержания свинца 0–23 %. Эвтектические температуры равны 260, 450 и 1185 °C и соответствуют составам эвтектик 95, 78 и 28 % Pb. Сколько граммов твердого свинца можно выделить из 2 кг расплава, содержащего 97 % Pb при 300 °C?

84. Компоненты нефелин Na₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂ (1526 °C) и анортит CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ (1550 °C) неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют при температуре 1302 °C эвтектику, содержащую 45 % анортита, который при этом кристаллизуется одновременно с твердым раствором, содержащим 35 % анортита. Нефелин при температуре 1243 °C претерпевает полиморфное превращение и образует два твердых раствора: один, с максимальным содержанием примерно 6 % анортита, при 1352 °C находится в равновесии с жидкостью, содержащей 28 % анортита, другой содержит

15 % анортита, но может содержать до 35 % этого алюмосиликата. Построить кривую охлаждения от 1600 до 1200 °С жидкости, содержащей 20 % анортита.

85. Компоненты CaO (2570 °С) и Al_2O_3 (2050 °С) неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют четыре химических соединения. Одно из них, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, разлагается при температуре 1535 °С на CaO и жидкость, содержащую 40 % Al_2O_3 . Остальные плавятся без разложения: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при 1455 °С, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при 1600 °С и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ при 1720 °С. Эвтектики образуются при температурах 1395 °С (45 % Al_2O_3), 1400 °С (52 % Al_2O_3), 1590 °С (68 % Al_2O_3) и 1700 °С (81 % Al_2O_3). Каким должен быть состав расплава для получения из него твердой фазы чистого Al_2O_3 ?

86. Компоненты SiO_2 (1726 °С) и CaO (2570 °С) неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют три химических соединения, из которых одно, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, разлагается при температуре 1500 °С на жидкость, содержащую 60 % CaO , и химическое соединение $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Остальные два плавятся без разложения: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ при 1550 °С и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ при 2090 °С. Эвтектики образуются при температурах 1450 °С (32 % CaO), 1480 °С (55 % CaO) и 2060 °С (78 % CaO). При 1480 °С SiO_2 претерпевает полиморфное превращение. Сколько твердой фазы и какого состава можно получить из 1 кг расплава, содержащего 15 % CaO при температуре 1600 °С?

87. Компоненты железо (1535 °С) и цирконий (1857 °С) образуют одно химическое соединение Fe_3Zr_2 , плавящееся при 1640 °С. Эти металлы кристаллизуются из расплава в составе твердых растворов, содержащих до 8 % Zr и до 7 % Fe . Эвтектики кристаллизуются при 1330 °С (17 % Zr) и 1350 °С (83 % Zr). Каков состав наиболее легкоплавкого сплава в этой системе?

88. Компоненты MnO (1800 °С) и SiO_2 (1710 °С) образуют два химических соединения: Mn_2SiO_4 , при температуре 1420 °С разлагается на MnO и жидкость, содержащую 33 % SiO_2 , и MnSiO_3 , которое при 1370 °С разлагается на SiO_2 и жидкость, содержащую 42 % SiO_2 . Эвтектика содержит 40 % SiO_2 и образуется при температуре 1295 °С. При 1700 °С SiO_2 находится в равновесии с двумя жидкими фазами, содержащими 53 и 95 % SiO_2 . При 1480 °С SiO_2 претерпевает полиморфное превращение. Какие фазы находятся в равновесии в системе, содержащей 65 % SiO_2 , при температуре 1750 °С, каков состав и относительное количество этих фаз?

89. Компоненты ртуть (−39 °С) и кадмий (320 °С) образуют твердые растворы. При 188 °С система находится в безвариантном равновесии, которому соответствует жидкость, содержащая 53 % Cd , твердый раствор на основе кадмия, содержащий 68 % Cd , и твердый раствор на основе ртути, содержащий 62 % Cd . При температуре −100 °С эти твердые растворы

содержат соответственно 40 и 90 % Cd. Какие твердые фазы образует система, содержащая 30 % Cd при 0 °C?

90. Компоненты магний (650 °C) и свинец (327 °C) образуют одно химическое соединение – Mg_2Pb , плавящееся при температуре 550 °C. Жидкость, содержащая 67 % Pb, при температуре 468 °C находится в равновесии с химическим соединением и твердым раствором, содержащим 23 % Pb. Эвтектика образуется при температуре 250 °C и содержит 95 % Pb. Определить состав и количество твердой фазы, образующейся при температуре 520 °C из сплава, содержащего 30 % Pb.

91. Компоненты магний (650 °C) и цинк (419 °C) образуют три химических соединения. Одно из них, MgZn_2 , плавится без разложения при 590 °C, а два других разлагаются: MgZn при температуре 354 °C на MgZn_2 и жидкость, содержащую 55 % Zn, а MgZn_5 при температуре 380 °C – на MgZn_2 и жидкость, содержащую 92 % Zn. Эвтектика содержит 96 % Zn и образуется при температуре 364 °C. Жидкость, содержащая 52 % Zn, при 340 °C находится в равновесии с MgZn и твердым раствором, содержащим 8 % Zn. Можно ли выделить из расплава твердую фазу, и если да, то при каких условиях MgZn в чистом виде?

92. Компоненты магний (650 °C) и празеодим (932 °C) образуют два химических соединения: MgPr (767 °C) и Mg_3Pr (798 °C), образующие между собой твердый раствор с минимумом температуры плавления при 750 °C. Эвтектики содержат 22 % Pr (600 °C) 92 % Pr (752 °C). При каких условиях из сплава MgPr можно выделить твердую фазу празеодима?

93. Компоненты никель (1452 °C) и сурьма (630 °C) образуют два химических соединения: Ni_5Sb_2 (1162 °C) и NiSb (1160 °C). Система имеет три безвариантных равновесия: 1) при 1100 °C в равновесии с жидкостью (32 % Sb) находятся два твердых раствора, содержащих 8 и 42 % Sb; 2) при 1072 °C в равновесии с жидкостью (52 % Sb) находятся два твердых раствора (48 и 60 % Sb); 3) при 616 °C в равновесии с жидкостью (95 % Sb) находятся NiSb и Sb. При каких условиях (состав сплавов и температура) можно получить твердую фазу NiSb ?

94. Компоненты MgSO_4 (883 °C) и Na_2SO_4 (1120 °C) образуют химическое соединение $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$, которое при температуре 814 °C разлагается на Na_2SO_4 и жидкость, содержащую 70 % Na_2SO_4 . Эвтектика содержит 45 % Na_2SO_4 и соответствует температуре 670 °C, при которой из нее кристаллизуются химическое соединение и твердый раствор, содержащий 35 % Na_2SO_4 . При каких условиях (состав исходной жидкости и температура) из этой двухкомпонентной системы можно получить Na_2SO_4 в чистом виде?

95. Компоненты магний (650 °C) и серебро (960 °C) образуют два химических соединения: MgAg , плавящееся при температуре 820 °C и не выделяющееся в чистом виде, и Mg_3Ag , разлагающееся при 482 °C на жидкость, содержащую 22 % Ag, и твердый раствор, содержащий 35 % Ag.

Жидкая фаза, содержащая 17 % Ag, находится при 470 °C в равновесии с Mg и Mg_3Ag , а жидкая фаза, содержащая 65 % Ag, при температуре 750 °C находится в равновесии с двумя твердыми растворами, содержащими 60 и 72 % Ag. Сколько фаз и какого состава система, содержащая 90 % Ag, имеет при 700 °C?

96. Компоненты NaF (995 °C) и $NaAlF_4$ (810 °C) образуют два химических соединения: Na_2AlF_5 (1025 °C) и $Na_4Al_3F_{15}$, разлагающееся при температуре 715 °C на Na_2AlF_5 и жидкость, содержащую 78 % $NaAlF_4$. При температуре 890 °C жидкость, содержащая 26 % $NaAlF_4$, находится в равновесии с Na_2AlF_5 и твердым раствором, содержащим 10 % $NaAlF_4$. При температуре 665 °C жидкость, содержащая 95% $NaAlF_4$, находится в равновесии с $Na_4Al_3F_{15}$ и $NaAlF_4$. Каков состав наиболее легкоплавкой системы?

97. Компоненты SrO (1920 °C) и SiO_2 (1726 °C) образуют два химических соединения: $4SrO \cdot SiO_2$, разлагающееся при температуре 1740 °C на SrO и жидкость, содержащую 22 % SiO_2 , и $5SrO \cdot 3SiO_2$ (1605 °C). Эвтектическая жидкость содержит 55 % SiO_2 и при 1399 °C находится в равновесии с SiO_2 и $5SrO \cdot 3SiO_2$. При температуре 1700 °C SiO_2 находится в равновесии с двумя жидкими фазами, содержащими 68 и 92 % SiO_2 . Критическая температура растворения (точка Алексеева) составляет 1813 °C. При температуре 1480 °C SiO_2 меняет кристаллическую модификацию. Пользуясь диаграммой состояния SiO_2 (см. гл. 2), определить название этих модификаций.

98. Компоненты литий (179 °C) и олово (232 °C) образуют три химических соединения, из которых одно, Li_2Sn_5 , разлагается при температуре 320 °C на второе соединение Li_3Sn_2 (474 °C) и жидкость, содержащую 80 % Sn. Третье химическое соединение Li_4Sn плавится при 682 °C. При каких условиях (состав систем и температура) из сплавов можно получить твердую фазу чистого лития?

99. Компоненты железо (1535 °C) и цинк (419,4 °C) образуют два химических соединения. Первое, Fe_5Zn_{21} , не выделяется в чистом виде и при температуре 765 °C находится в равновесии с двумя разными фазами, содержащими 25 (твердая фаза) и 90 (жидкая фаза) % цинка. Второе, $FeZn_7$, при температуре 647 °C разлагается на твердый раствор, содержащий 83 % Zn, и жидкость, содержащую 95 % Zn. При температуре 623 °C твердая фаза, содержащая 23 % Zn, находится в равновесии с твердыми растворами, содержащими 18 и 80 % Zn. При температуре 419 °C жидкость, содержащая 99 % Zn, находится в равновесии с цинком и твердым раствором, содержащим 92 % Zn. При 900 °C железо претерпевает полиморфное превращение. Какая твердая фаза образуется из сплава, содержащего 10 % цинка при 500 °C?

4. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Свойства трехкомпонентных систем определяются в общем случае четырьмя независимыми переменными: двумя внешними (давление и температура) и составом, выражение которого в процентах или долях единицы требует также двух переменных, характеризующих содержание любых двух компонентов из трех. Если давление в системе постоянно, число переменных уменьшается до трех (состав и температура) и тогда диаграмма состояния трехкомпонентной системы может быть построена в трехмерном пространстве.

Состав трехкомпонентных систем, т. е. концентрация компонентов, графически изображается на плоскости (рис. 71). С этой целью обычно используют равносторонний треугольник, называемый концентрационным, в вершинах которого располагаются чистые компоненты ($K = 1$), на каждой из его сторон – двухкомпонентные системы, а точки внутри треугольника соответствуют трехкомпонентным системам. С помощью сетки, нанесенной в треугольнике, и цифр на его сторонах, характеризующих процентное содержание, нетрудно определить состав как соответствующих каждой стороне двухкомпонентных систем, так и любой трехкомпонентной системы. При этом используется одно из свойств равностороннего треугольника, согласно которому *любая прямая, параллельная стороне треугольника, есть геометрическое место точек с постоянным содержанием компонента, расположенного в вершине, противоположной этой стороне*. Поэтому, проведя через заданную внутри треугольника точку прямые, параллельные его сторонам, и используя их цену деления, можно определить содержание всех трех компонентов в данной системе. Например, в точках 1–3 (см. рис. 71) содержание компонентов такое, как представлено в табл. 3.

Таблица 3

Содержание компонентов в фигуративных точках

Точка	Компонент, массовая доля, %		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
1	70	20	10
2	40	40	20
3	10	60	30

Другим важным свойством треугольника является «правило луча», в соответствии с которым *любая прямая (луч), проведенная из вершины треугольника, есть геометрическое место точек с постоянным отношением концентраций двух противоположащих компонентов*. Например, в точках 1–3, лежащих на луче, проведенном из вершины треугольника *A* (см. рис. 71), отношение концентраций компонентов *B* и *C* постоянно и равно 2/1, причем по мере удаления точки от вершины *A* по лучу содержание компонента *A* в трехкомпонентной системе уменьшается, а содержание *B* и *C*

растет. Это правило применяется для определения изменения состава жидкой фазы, насыщеннй одним из компонентов (в данном случае компонентом A).

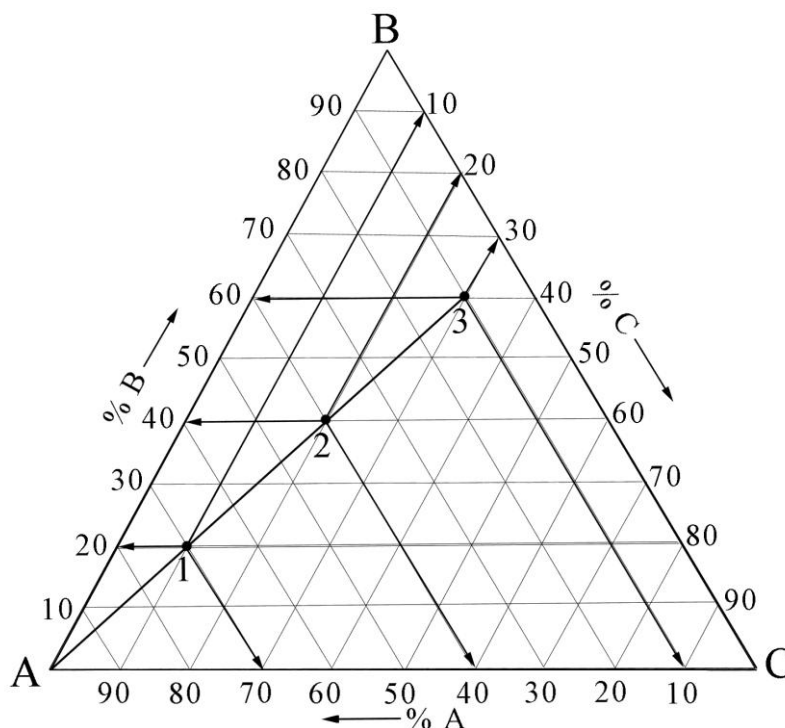


Рис. 71. Концентрационный треугольник

Третья переменная, температура, изображается на осях, проведенных из вершин концентрационного треугольника перпендикулярно его плоскости. В результате объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы представляет собой трехгранную призму, ребра которой характеризуют состояние каждого из трех компонентов и одновременно являются осями температуры, грани – состояние трех соответствующих бинарных систем $A-B$, $A-C$ и $B-C$, а все прочие геометрические элементы внутри призмы – состояние трехкомпонентной системы.

На рис. 72 представлена объемная диаграмма состояния простейшей трехкомпонентной системы, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии, кристаллизуются из расплава в чистом виде (твердых растворов нет), не образуют между собой химических соединений и не испытывают полиморфных превращений. Точки A , B и C на этой диаграмме соответствуют температуре кристаллизации (или плавления) компонентов системы. Из этих точек берут начало по две линии ликвидуса, расположенных на гранях призмы бинарных систем и пересекающихся в точках двойных эвтектик p , q , r (см. рис. 30). В трехкомпонентной системе каждая пара этих линий служит границей поверхностей $ApOr$, $BpOq$ и $CrOq$, показывающих, как и линии ликвидуса бинарных систем, температуру начала кристаллизации одного из компонентов, соответственно A , B и C , а также состав жидкой фазы, насыщеннй этим компонентом.

Точкам двойных эвтектик p , q и r в трехкомпонентной системе соответствуют линии двойных эвтектик pO , qO и rO , показывающих

изменение состава жидкой фазы, насыщенной двумя компонентами, соответственно компонентами A и B , B и C , A и C , и являются линиями пересечения каждой из двух поверхностей ликвидуса (см. рис. 72). Точка O , расположенная на пересечении трех линий двойных эвтектик, соответствует наименьшей температуре на внешней поверхности диаграммы и называется точкой тройной эвтектики. Она показывает состав жидкой фазы, насыщенной одновременно тремя компонентами.

Основой подобной топологии диаграммы является правило фаз Гиббса: $F = K + n - \Phi$ или, при постоянном давлении, $F = 3 + 1 - \Phi$. Отсюда следует, что одна фаза, например жидкая, имеет три степени свободы, т. е. одновременно могут меняться ее состав и температура, и поэтому ей соответствует определенный объем диаграммы.

Две находящиеся в равновесии фазы имеют две степени свободы, т. е. переменный при заданной температуре состав, чему на диаграмме соответствует поверхность (например, поверхности ликвидуса, см. рис. 72). Три находящиеся в равновесии фазы обладают только одной степенью свободы (может меняться их температура) и поэтому при заданной температуре состав этих фаз строго фиксирован. Например, при кристаллизации из жидкости двойной эвтектики температура продолжает понижаться, но при этом состав эвтектической жидкости меняется по линии пересечения соответствующих поверхностей ликвидуса. Наконец, если в равновесии находятся четыре фазы, а такое число фаз согласно правилу фаз Гиббса является максимальным, то система становится безвариантной. Этому состоянию системы на диаграмме соответствует параллельная основанию призмы

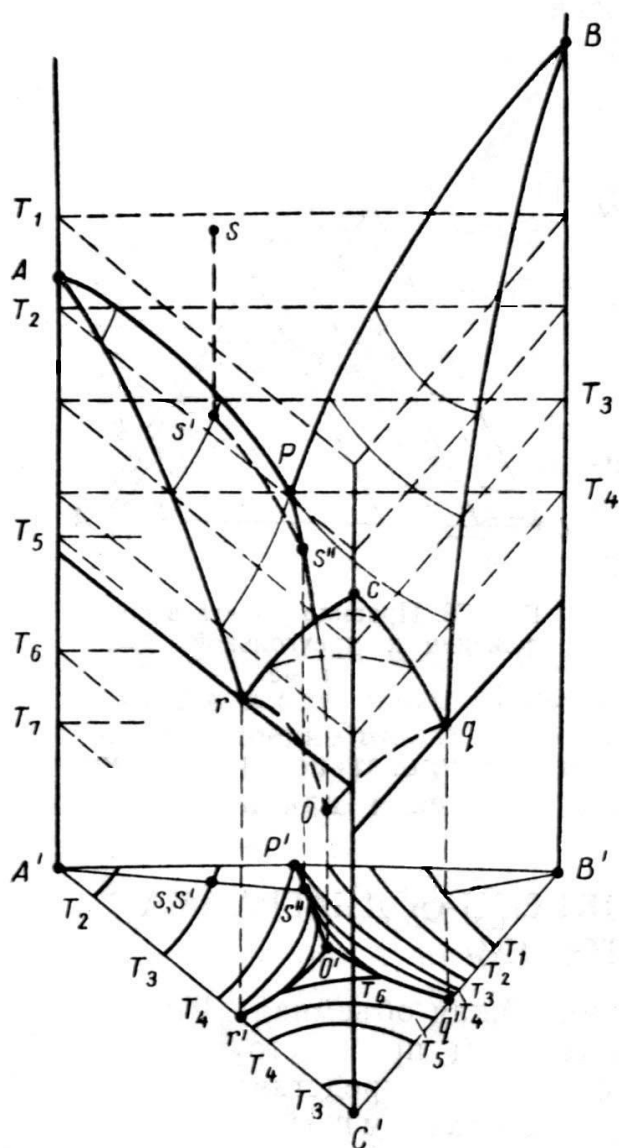


Рис. 72. Объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы с одной тройной эвтектикой и ее проекция на плоскость концентрационного треугольника

плоскость, на которой расположены фигуративные точки фаз постоянного состава, находящихся в равновесии при соответствующей постоянной температуре. Например, при температуре T_7 (см. рис. 72), соответствующей точке тройной эвтектики O , число степеней свободы $F = 0$, и из жидкости, насыщенной тремя компонентами, происходит их совместная кристаллизация по уравнению $J_0 \rightarrow A + B + C$. Температура при этом остается постоянной до тех пор, пока не закончится кристаллизация.

Изометрическая проекция объемной диаграммы, представленная на рис. 72, хотя и наглядна, но неудобна. На практике обычно используют проекцию объемной диаграммы на плоскость основания призмы, т. е. на плоскость концентрационного треугольника, с помощью которого определяется состав системы. В его вершины проецируются все точки, соответствующие фазовым превращениям индивидуальных компонентов, например точки плавления, которые указываются цифрами при этих вершинах.

На стороны треугольника проецируются все геометрические элементы бинарных систем, расположенных на гранях призмы (линии ликвидуса, солидуса, химические соединения, точки двойных эвтектик и перитектик и т. д.). В данном примере (см. рис. 72) проецируются лишь линии ликвидуса и точки двойных эвтектик. На этих линиях стрелками указывается направление падения температуры, а числами – температуры, отвечающие точкам двойных эвтектик.

На внутреннюю плоскость треугольника проектируются все геометрические элементы диаграммы состояния трехкомпонентной системы: поверхности ликвидуса, линии их пересечения (линии двойных эвтектик, реакционные линии), тройные химические соединения, точки тройных эвтектик и перитектик и т. д.

На проекциях всех линий стрелками также указывают направление падения температуры, а числами – температуры, соответствующие точкам безвариантных равновесий в системе и точкам плавления химических соединений.

Для изображения на плоскости температурного рельефа поверхности диаграммы используется метод, аналогичный применяемому в топографии для изображения рельефа местности на картах. С этой целью выполняют сечения объемной диаграммы изотермическими плоскостями, параллельными плоскости основания призмы, а затем на плоскость основания проектируют линии пересечения – изотермы, указывая на каждой из них соответствующую ей температуру.

Плоская диаграмма, помимо удобства ее изображения, позволяет определять многие свойства системы с заданным сочетанием трех компонентов и изменение этих свойств при изменении исходного состава системы и температуры. С ее помощью можно определить, какова растворимость компонентов в жидком и твердом состоянии, образуются ли между ними химические соединения, меняются ли кристаллические

модификации твердых фаз, как меняется состав и относительное количество фаз при изменении температуры, каков состав самой тугоплавкой или легкоплавкой системы, воссоздать вид кривой охлаждения системы заданного исходного состава и т. д.

Разумеется, многообразие сочетаний различных свойств в трехкомпонентных системах создает значительно большие трудности при построении и чтении диаграмм их состояния по сравнению с бинарными системами, поэтому в задачах даются лишь типовые диаграммы или диаграммы состояния простейших реальных систем.

Примером подобных простейших систем может служить проекция объемной диаграммы (см. рис. 72) на плоскость концентрационного треугольника (рис. 73).

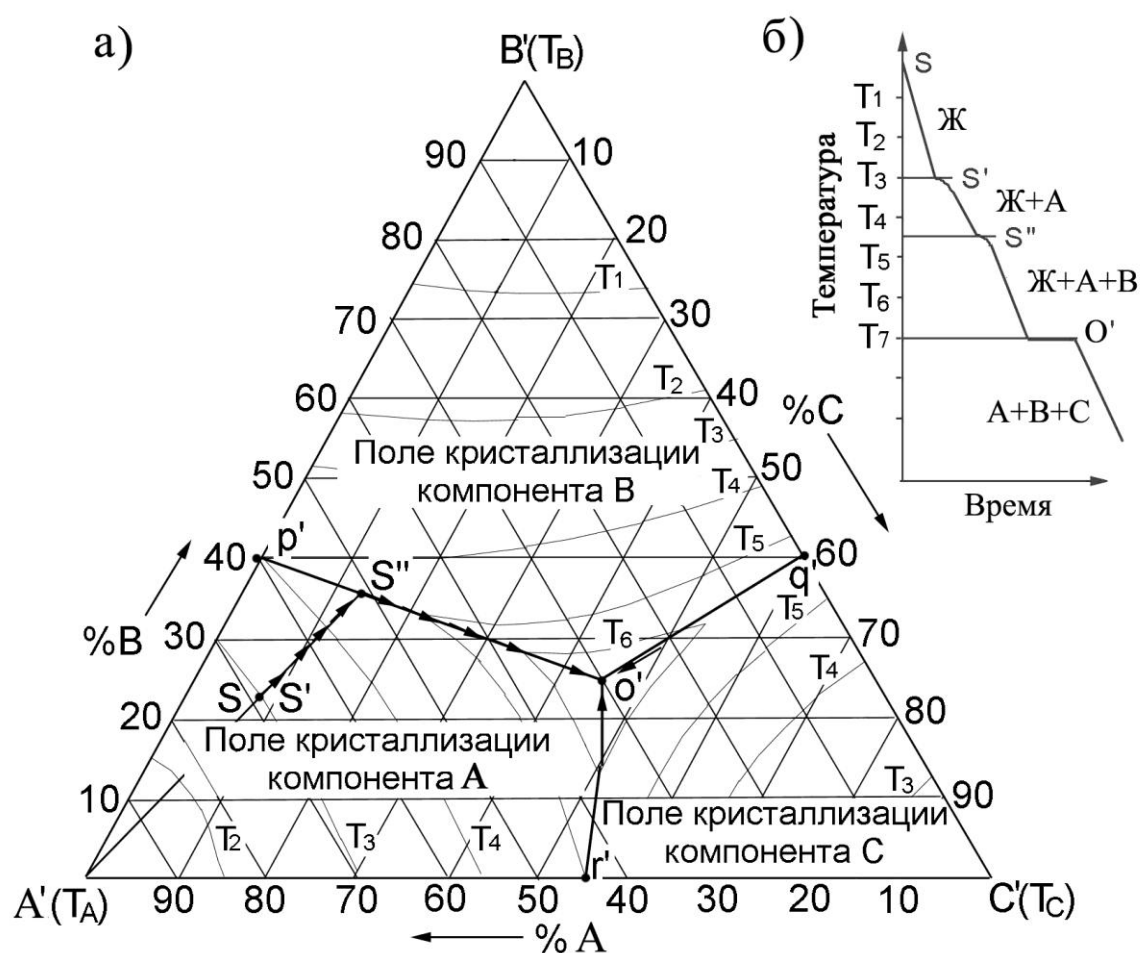


Рис. 73. Проекция объемной диаграммы состояния трехкомпонентной системы на плоскость концентрационного треугольника (а) и кривая охлаждения состава, отвечающего фигуративной точке S (б)

Точки A' , B' и C' на плоской диаграмме соответствуют ее компонентам, а T_A , T_B и T_C – температурам их плавления и кристаллизации. Точки p' , q' и r' – проекции точек двойных эвтектик в двухкомпонентных системах, а линии $p'O'$, $q'O'$ и $r'O'$ – проекции линий двойных эвтектик в тройной системе.

Точка O' – проекция точки тройной эвтектики. Изотермы $T_1 - T_7$ являются проекциями сечений объемной диаграммы изотермическими плоскостями при соответствующих температурах.

Пользуясь объемным и плоским изображением этой диаграммы (см. рис. 72 и 73), определим изменения (путь кристаллизации) в системе с заданным исходным составом, отвечающим точке S и ее проекции S' (примерно 68 % A , 24 % B и 8 % C). В точке S , «висящей» над поверхностью ликвидуса объемной диаграммы, система представлена одной жидкой фазой, состав которой такой же, как и исходный состав системы. В этой точке число степеней $F = 3 + 1 - 1 = 3$, т. е. можно произвольно менять процентное содержание двух компонентов и температуру жидкой фазы.

Охлаждению в системе отвечает вертикальная прямая, перпендикулярная плоскости концентрационного треугольника и проецируемая на нем от точки S до точки S' , также соответствующей исходному составу системы.

Точка S' располагается на поверхности ликвидуса при температуре T_1 , и на этой поверхности число степеней свободы $F = 3 + 1 - 2 = 2$, так как в пределах этой плоскости произвольно можно выбирать значения лишь двух переменных – процентного содержания двух компонентов.

Кристаллизация жидкой фазы начнется при температуре T_3 , при которой точка S' коснется поверхности ликвидуса. Жидкость насыщается компонентом A , и в ней появляются первые следы твердой фазы этого компонента. Фигуративные точки фаз при этой температуре A' и S' соединяются прямой (конодой), длина которой по правилу рычага пропорциональна общей массе фаз. При дальнейшем охлаждении системы ее фигуративная точка перемещается в объеме диаграммы, расположенном под поверхностью ликвидуса. Поскольку при этом из жидкости, насыщенной компонентом A , выделяется твердая фаза этого компонента, состав жидкой фазы непрерывно изменяется по линии $S'S''$, расположенной на поверхности ликвидуса. Обедняясь компонентом A , она обогащается двумя другими компонентами, B и C , но отношение содержания этих компонентов в жидкости остается постоянным. Это означает, что состав жидкой фазы, насыщенной компонентом A , меняется по лучу, проведенному из вершины треугольника A через фигуративную точку системы S по направлению от точки S' до точки S'' , как показано стрелками на рис. 73. Одновременно меняется относительное количество жидкой и твердой фаз. При охлаждении количество жидкости уменьшается, а количество твердой фазы увеличивается. Применяя правило рычага, согласно которому количество фаз, находящихся в равновесии, пропорционально длине отрезков коноды, противолежащих фигуративным точкам этих фаз, можно вычислить их количество в процентах от общей массы системы. Например, при температуре, при которой жидкость насыщается вторым компонентом (B) (фигуративная точка жидкой фазы S'' расположена на линии двойной эвтектики), количество жидкой фазы пропорционально длине отрезка $A'S'$,

количество твердой фазы компонента A – длине отрезка $S'S''$, а компонента B – следы.

Дальнейшее понижение температуры в системе сопровождается выделением из жидкости двойной эвтектики, состоящей из компонентов A и B , а следовательно уменьшением содержания этих компонентов в жидкой фазе и увеличением содержания в ней компонента C . На диаграмме подобное изменение состава жидкости происходит по линии двойной эвтектики $S''O'$ в направлении, указанном стрелками. При этом число фаз становится равным трем, а число степеней свободы $F = 3 + 1 - 3 = 1$.

В точке тройной эвтектики O' жидкая фаза насыщается и третьим компонентом, в результате из нее при температуре T_7 выделяется тройная эвтектика, состоящая из компонентов A , B и C . Число фаз при этой температуре становится равным четырем, а число степеней свободы $F = 3 + 1 - 4 = 0$. Это означает, что температура и состав всех фаз, находящихся в равновесии в этой системе, остаются неизменными до тех пор, пока число фаз в ней не уменьшится. При охлаждении исчезает жидкая фаза и, следовательно, заканчивается кристаллизация системы.

После того, как жидкая фаза полностью перейдет в твердые фазы, в системе остаются компоненты A , B и C и температура может снова уменьшаться ниже температуры T_7 ($F = 3 + 1 - 3 = 1$, см. рис. 73).

Типовые диаграммы состояния простейших трехкомпонентных систем с постоянным составом твердых фаз представлены на рис. 74–81.

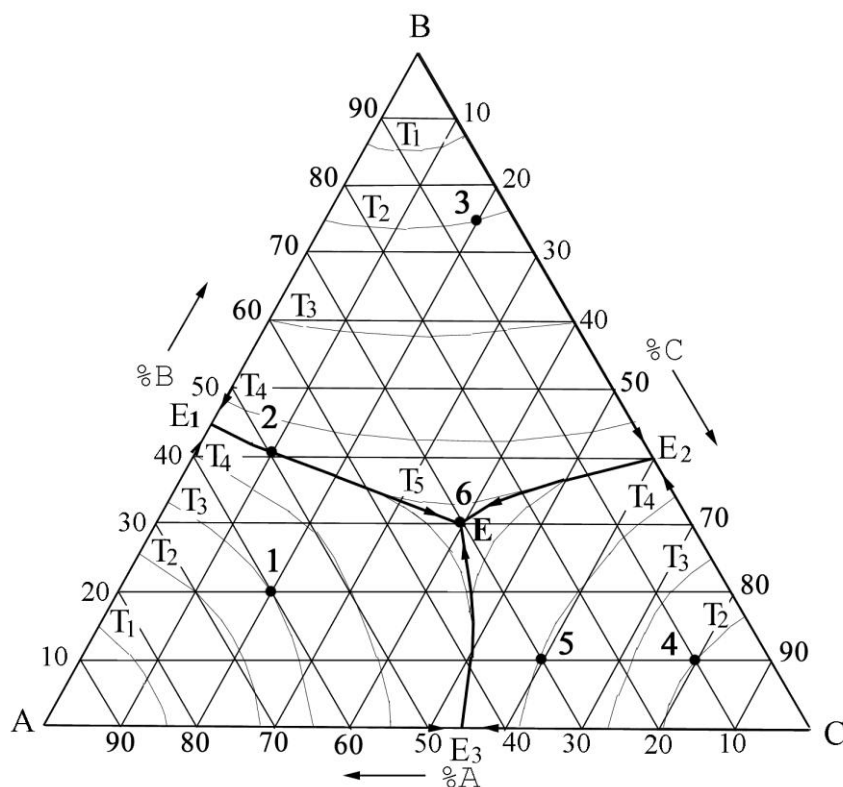


Рис. 74. Трехкомпонентная система с одной точкой тройной эвтектики

На рис. 74 изображена диаграмма состояния трехкомпонентной системы, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии и кристаллизуются из жидкой фазы в чистом виде, не образуют между собой химических соединений и не меняют кристаллические модификации. Диаграмма подобна диаграммам, представленным на рис. 72 и 73.

Рис. 75 представляет собой систему, в которой два компонента, в данном случае A и C , образуют одно двойное химическое соединение S с конгруэнтной точкой плавления, содержащее 40 % A и 60 % C . Это соединение является индивидуальным веществом и делит двухкомпонентную систему $A-C$ на две простейшие бинарные подсистемы $A-S$ и $S-C$ с точками двойных эвтектик соответственно E_4 и E_3 (см. рис. 33), а трехкомпонентную систему – на две простейшие тройные подсистемы $A-B-S$ и $S-B-C$ с точками тройных эвтектик E'_1 и E'_2 . Для такого разделения необходимо провести на диаграмме соединительную линию BS .

Соединительными линиями называются прямые, соединяющие на диаграмме фигуративные точки компонентов, химических соединений и компонентов с химическими соединениями, т. е. всех индивидуальных веществ, существующих в данной системе. Поскольку в химическом соединении компоненты системы связаны в строго определенных стехиометрических соотношениях, соответствующих уравнению реакции, существование этого уравнения уменьшает на единицу число степеней свободы системы в точке, выражающей состав соединения, а также в точках, расположенных на соединительных линиях.

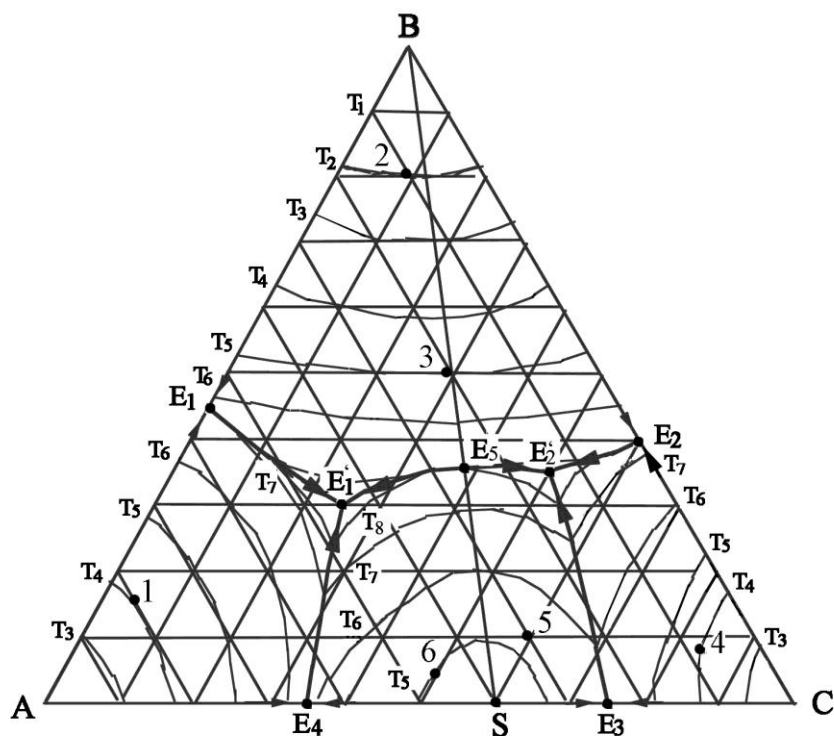


Рис. 75. Трехкомпонентная система с одним двойным химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

Помимо разделения сложной диаграммы на простые (*треугольники Алкемаде*), упрощающие чтение диаграммы, построение соединительных прямых необходимо для определения направления падения температуры на граничных линиях диаграммы, которое указывается стрелками.

Граничными называются линии, служащие границами полей диаграммы. К ним относятся линии двойных эвтектик $E_1E'_1$, $E_2E'_2$, $E_3E'_2$, $E_4E'_1$ и $E'_1E'_2$ (см. рис.75). По правилу Алкемаде точке пересечения соединительной прямой с граничной линией соответствует максимальная температура на этой граничной линии. Например, на граничной линии $E'_1E'_2$ в соответствии с этим правилом температура максимальна в точке E_5 на пересечении с соединительной прямой BS и понижается от этой точки в двух направлениях, как показано стрелками.

Следует иметь также в виду, что на соединительной прямой число степеней свободы уменьшено на единицу ($F = K - \Phi$) и в точке E_5 , в которой в равновесии находится три фазы, равно нулю. Поэтому точку E_5 можно рассматривать на прямой BS как точку двойной эвтектики в бинарной системе $B-S$. Таким образом, если исходный состав системы совпадает с точками, лежащими на соединительной прямой BS , то их кристаллизация заканчивается выделением двойной эвтектики, состоящей из B и S по реакции: $Ж_{E_5} \rightarrow B + S$. Так как при этом число степеней свободы $F = 3 - 1 + 1 - 3 = 0$, то этот процесс протекает при постоянной температуре до исчезновения жидкой фазы. В том случае, если фигуративная точка расположена в треугольнике ABS , их кристаллизация заканчивается в точке тройной эвтектики E'_1 , после чего остаются три твердые фазы – A , B и S . Если же исходный состав сплавов находится в треугольнике SBC , то их кристаллизация заканчивается в точке тройной эвтектики E'_2 выделением твердых фаз S , B и C .

На рис. 76 представлена диаграмма, два компонента которой – A и C образуют двойное химическое соединение S , плавящееся, в отличие от предыдущей системы (см. рис. 75), инконгруэнтно, т. е. с разложением. Бинарная система подобного типа была представлена на рис. 34. Точки двойных эвтектик E_1 , E_2 и E_3 на диаграмме показывают составы жидких фаз, насыщенных двумя твердыми фазами, соответственно A и B , B и C , A и S , из которых при постоянных температурах эти фазы кристаллизуются.

На диаграмме имеются пять граничных линий, направление падения температуры на которых определено по правилу Алкемаде и указано стрелками. Рассмотрим процессы, протекающие на каждой из них. На линиях двойных эвтектик: ($\Phi = 3$, $F = 1$) $Ж_{E_1E} \Leftrightarrow A + B$; $Ж_{E_2P} \Leftrightarrow B + C$; $Ж_{E_3E} \Leftrightarrow A + S$; $Ж_{PE} \Leftrightarrow B + S$. Пятая линия pP называется *реакционной*. Как и перитектическая точка p в бинарной системе AC , показывающая состав жидкости, способной реагировать с компонентом C , образуя химическое соединение S по реакции $Жp + C \rightarrow S$, реакционная линия показывает изменение состава перитектической жидкости в ходе той же самой реакции

$J_{pP} + C \rightarrow S$. Так как в равновесии при этом находятся три фазы, у системы остается одна степень свободы и, следовательно, температура при протекании этой реакции может меняться. Направление падения температуры на реакционной линии принято показывать двумя стрелками.

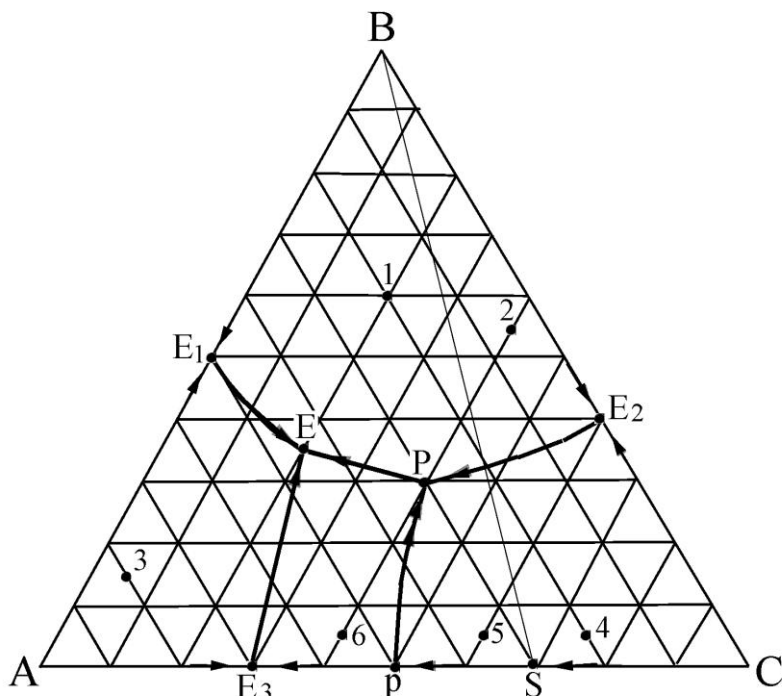


Рис. 76. Трехкомпонентная система с одним двойным химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно

Точка P диаграммы называется *реакционной*, так как при температуре, отвечающей этой точке, T_P , протекает фазовая реакция: $J_P + C \rightarrow S + B$. Безвариантное состояние системы при этом ($F = 3 + 1 - 4 = 0$) продолжается до тех пор, пока при изотермическом охлаждении системы число фаз не уменьшится.

Если исходный состав находится на соединительной прямой BS , то в точке P в реакции участвуют эквивалентные массы перитектической жидкости и твердой фазы компонента C . Как результат при температуре T_P обе эти фазы исчезают и заканчивается кристаллизация, после чего остаются две твердые фазы – S и B .

Если исходный состав располагается в треугольнике SBC , кристаллизация заканчивается также при температуре T_P , так как в этом случае при избытке твердой фазы компонента C и в результате реакции исчезает жидкая фаза и остаются три твердых фазы – S , B и C .

Наконец, если исходный состав находится в треугольнике ABS , то кристаллизация заканчивается в точке тройной эвтектики E , где при постоянной температуре ($F = 3 + 1 - 4 = 0$) протекает процесс кристаллизации тройной эвтектики до исчезновения жидкой фазы: $J_E \rightarrow A + B + S$.

На рис. 77 представлена диаграмма, компоненты которой образуют одно тройное химическое соединение S с конгруэнтной точкой плавления. Соединительные линии AS , BS и CS делят эту диаграмму на три треугольника Алкемаде, каждый из которых представляет собой простейшую подсистему с одной точкой тройной эвтектики. По правилу Алкемаде в точках m , n и q температуры на граничных линиях максимальны и уменьшаются в обе стороны от этих точек, показывающих состав эвтектических жидкостей в соответствующих бинарных подсистемах при температурах конца их кристаллизации.

На рис. 78 и 79 представлены две диаграммы состояния, компоненты которых (A , B и A , C) образуют два двойных химических соединения, а на рис. 80 – три. Проводя соединительные линии, можно разделить эти диаграммы на несколько простейших подсистем с соответствующими точками тройных эвтектик.

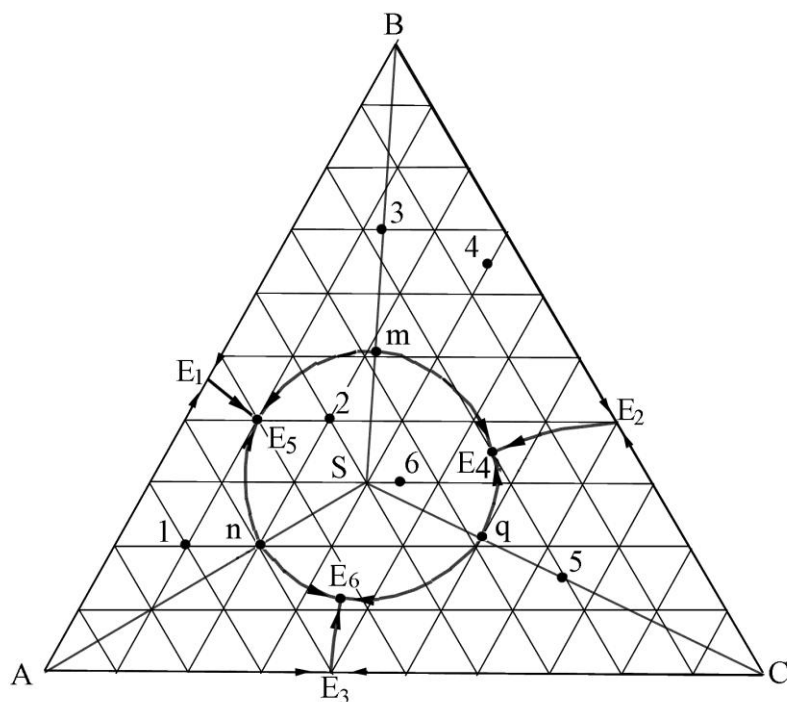


Рис. 77. Трехкомпонентная система с одним тройным химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

На рис. 81 представлена более сложная система, компоненты которой образуют три двойных и два тройных химических соединения. Соединительные прямые, построенные в этой диаграмме, позволяют сориентироваться в рельефе ее поверхности, используя правило Алкемаде, а также упростить ее чтение, разделив на восемь треугольников, каждый из которых является простейшей подсистемой с точкой тройной эвтектики.

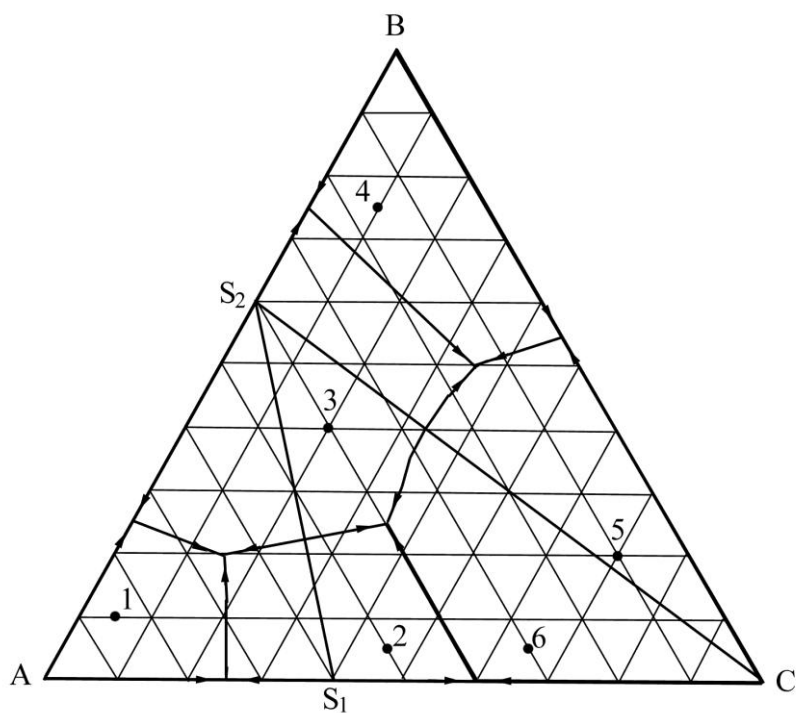


Рис. 78. Трехкомпонентная система с двумя двойными химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно (тип I)

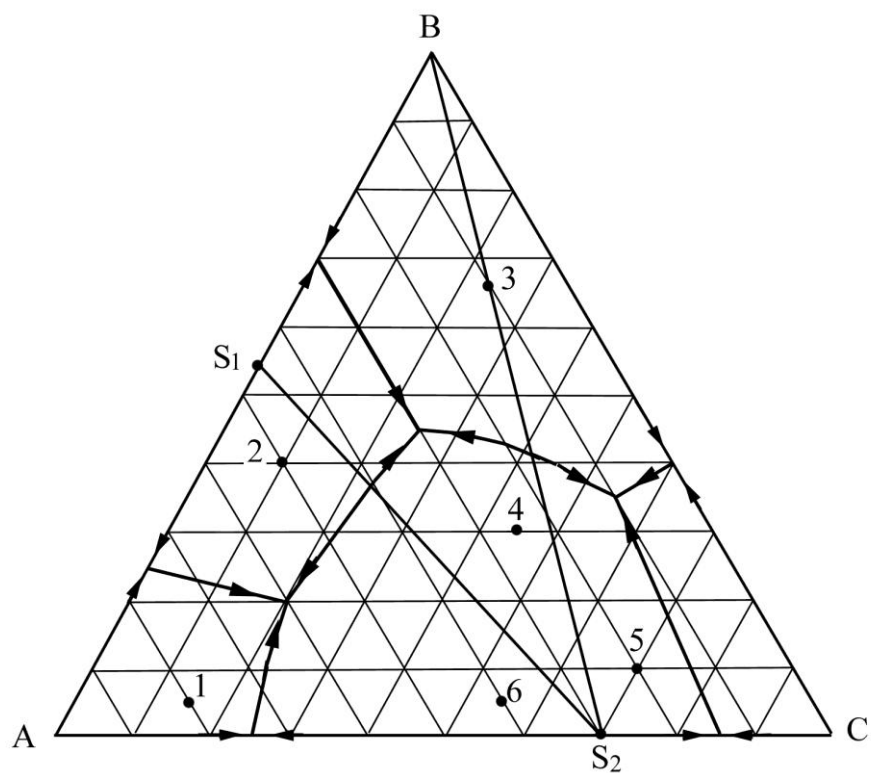


Рис. 79. Трехкомпонентная система с двумя двойными химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно (тип II)

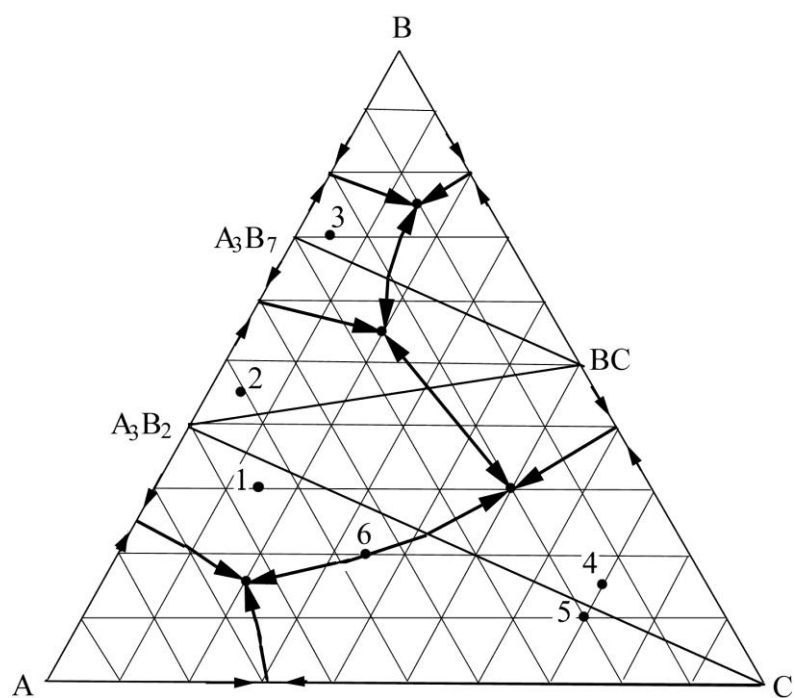


Рис. 80. Трехкомпонентная система с тремя двойными химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно

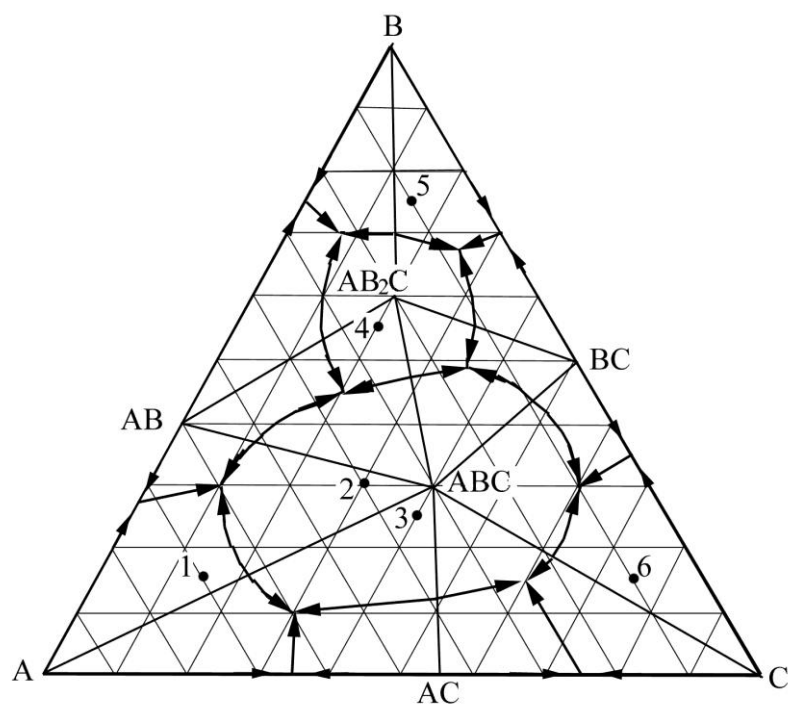


Рис. 81. Трехкомпонентная система с двумя тройными и тремя двойными химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно

ЗАДАЧИ

Номера задач, рисунков и точек представлены в табл. 4.

Таблица 4

Задачи для решения

Задача	Рисунок	Точки	Задача	Рисунок	Точки
100	74	1–3	116	87	1–3
101	75	1–3	117	88	1–3
102	76	1–3	118	89	1–3
103	77	1–3	119	82	1–3
104	78	1–3	120	83	1–3
105	79	1–3	121	84	1–3
106	80	1–3	122	85	1–3
107	81	1–3	123	86	1–3
108	74	4–6	124	87	4–6
109	75	4–6	125	88	4–6
110	76	4–6	126	89	4–6
111	77	4–6	127	82	4–6
112	78	4–6	128	83	4–6
113	79	4–6	129	84	4–6
114	80	4–6	130	85	4–6
115	81	4–6	131	86	4–6

Обозначить поля диаграммы, указав какая фаза выделяется первой из расплава при его кристаллизации. Дать характеристику трехкомпонентной системы (растворимость компонентов в жидком и твердом состоянии, наличие химических соединений, их состав и свойства, наличие полиморфных превращений твердых фаз, состав самой тугоплавкой и самой легкоплавкой системы). Показать стрелками направление падения температуры по сторонам треугольника и на граничных линиях диаграммы, определить, какие фазовые процессы протекают на каждой из граничных линий, а также в точках тройного и двойного подъема температуры. Дать развертку граней диаграммы в плоскости треугольника. Определить исходный состав в трех указанных на диаграмме точках, описать путь кристаллизации этих сплавов и построить кривые охлаждения, указав на каждом их участке находящиеся в равновесии фазы.

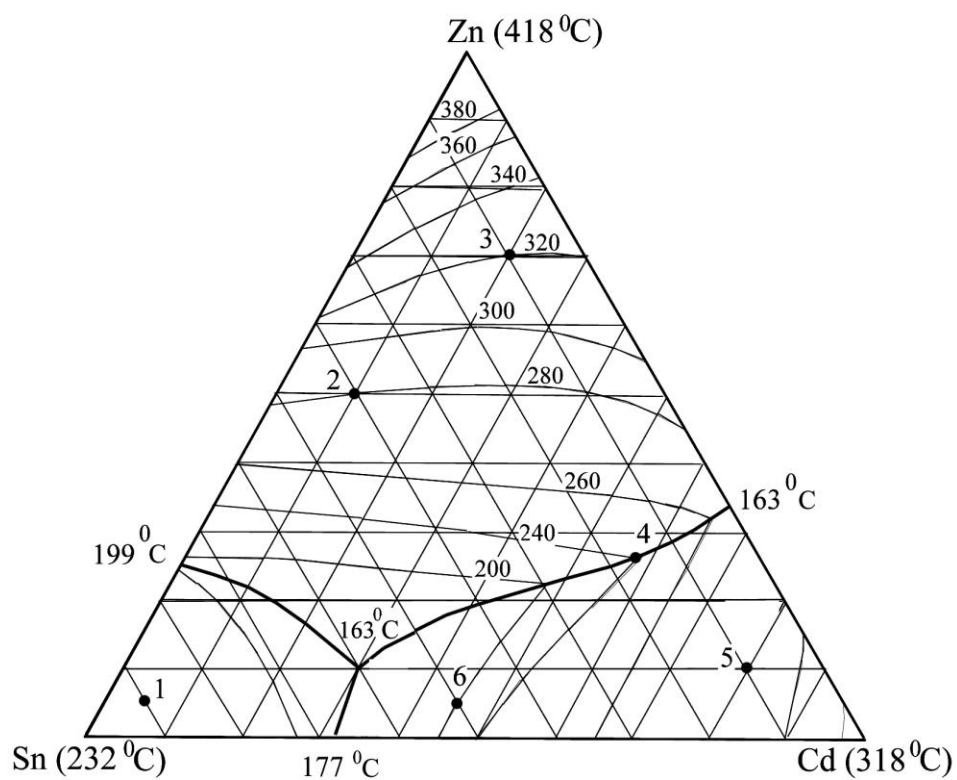


Рис. 82. Трехкомпонентная система Zn–Sn–Cd (состав выражен в мольных процентах)

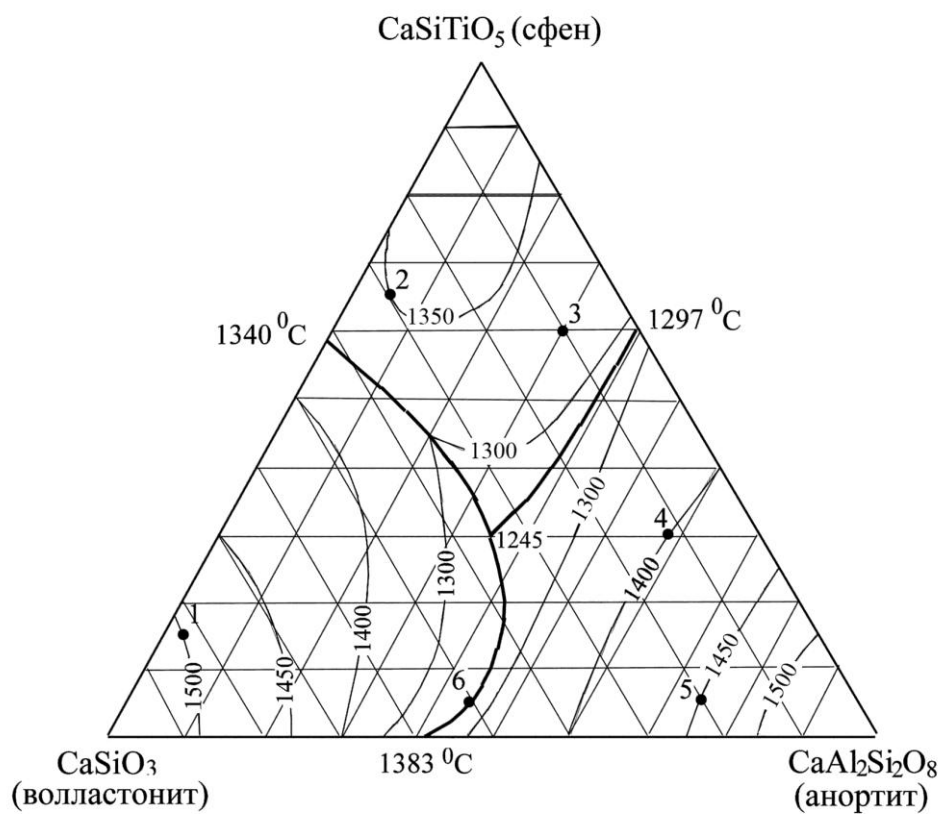


Рис. 83. Трехкомпонентная система сфен–волластонит–анортит (состав выражен в массовых процентах)

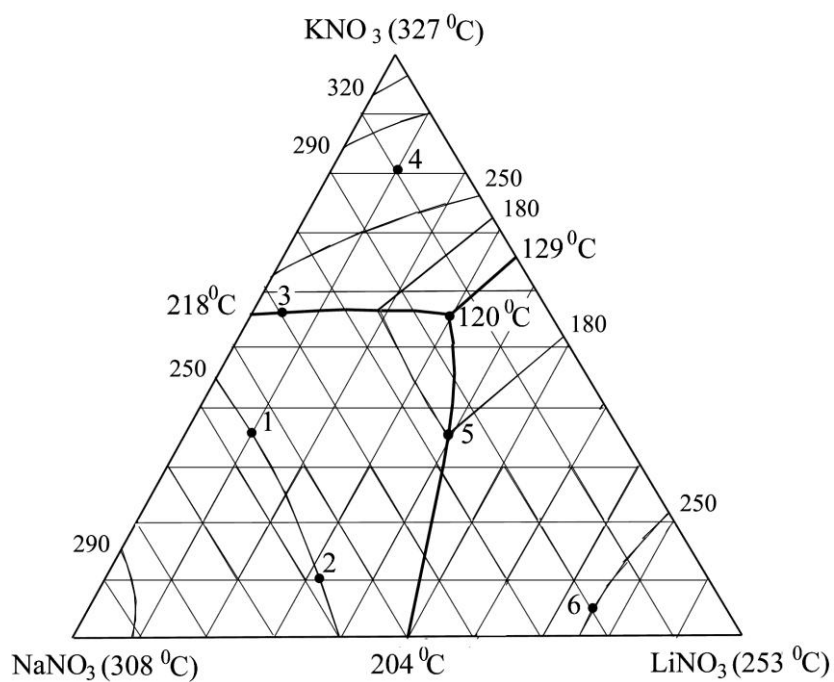


Рис. 84. Трехкомпонентная система $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--LiNO}_3$
(состав выражен в массовых процентах)

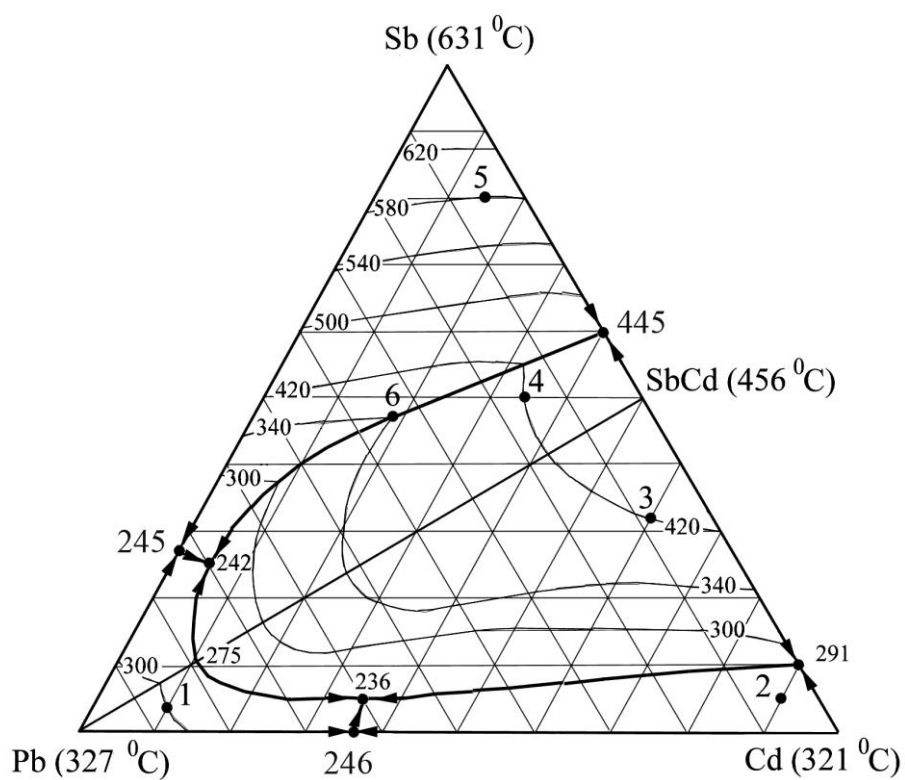


Рис. 85. Трехкомпонентная система Sb--Pb--Cd
(состав выражен в массовых процентах)

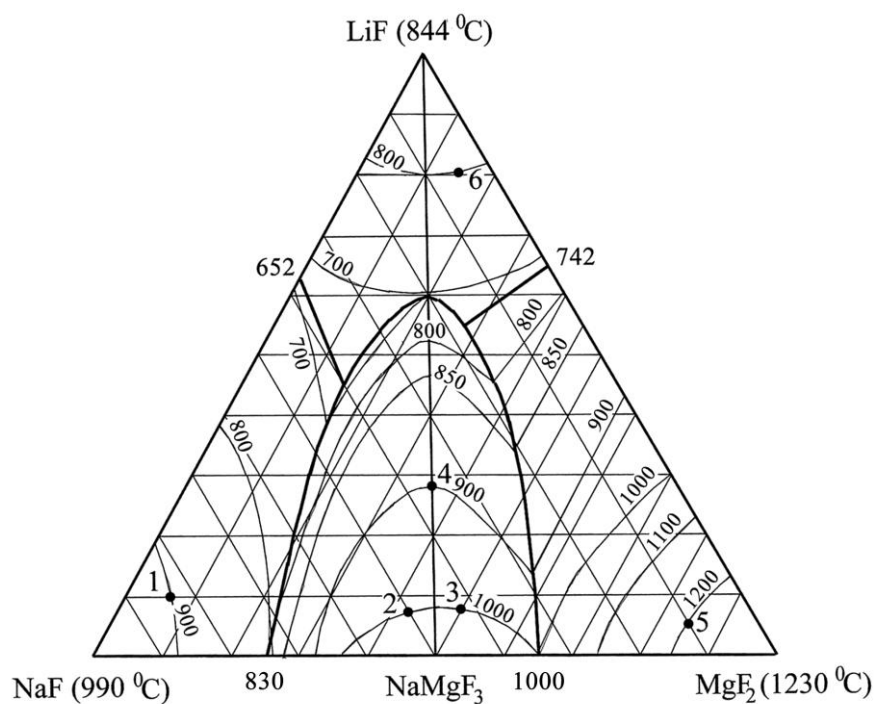


Рис. 86. Трехкомпонентная система LiF–NaF–MgF₂
(состав выражен в мольных процентах)

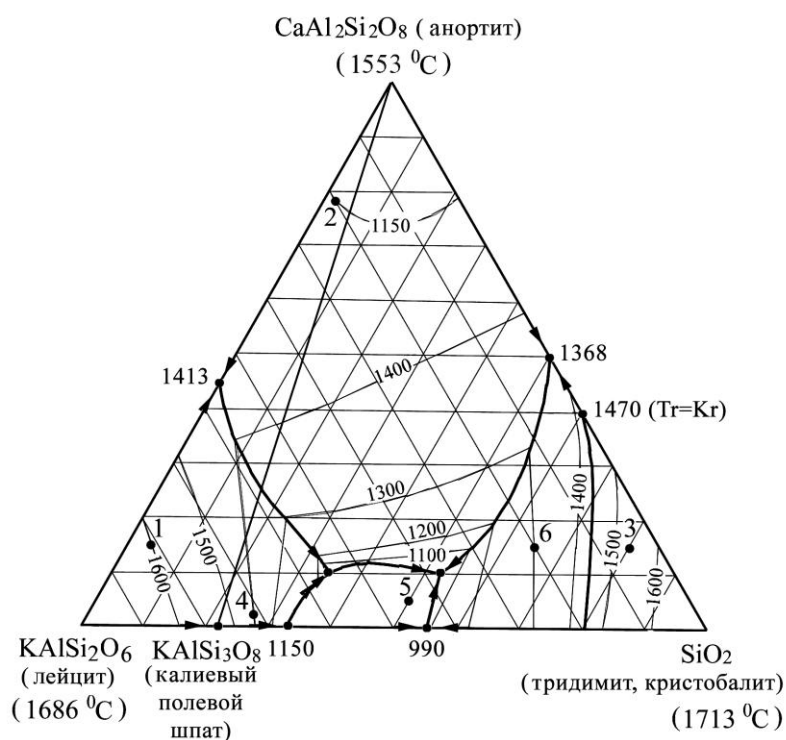


Рис. 87. Трехкомпонентная система анортит–лейцит–тридимит, кристобалит (состав выражен в массовых процентах)

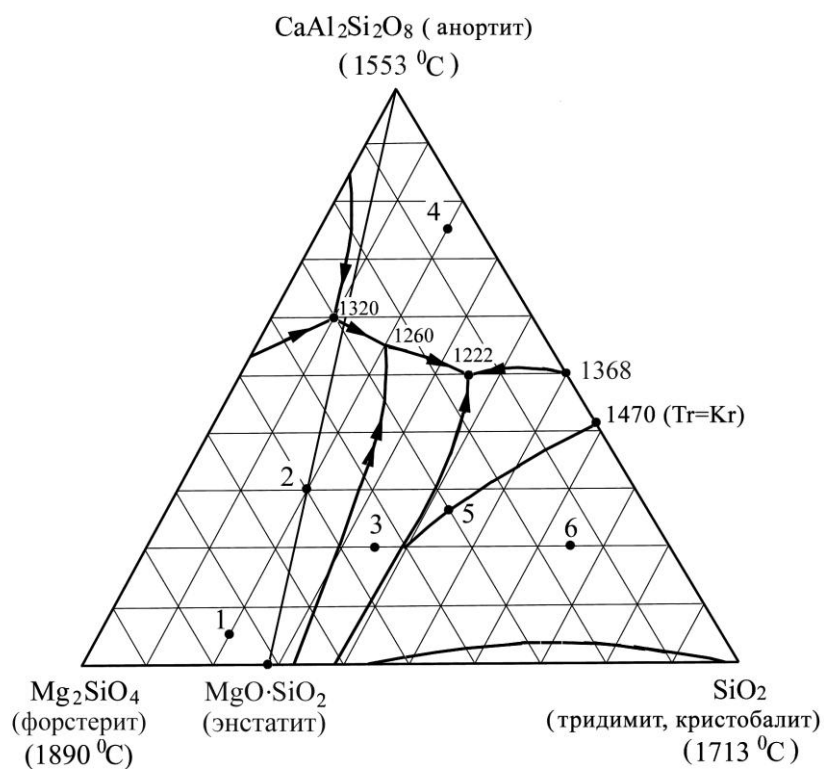


Рис. 88. Трехкомпонентная система анортит-форстерит-тридимит, кристобалит (состав выражен в массовых процентах)

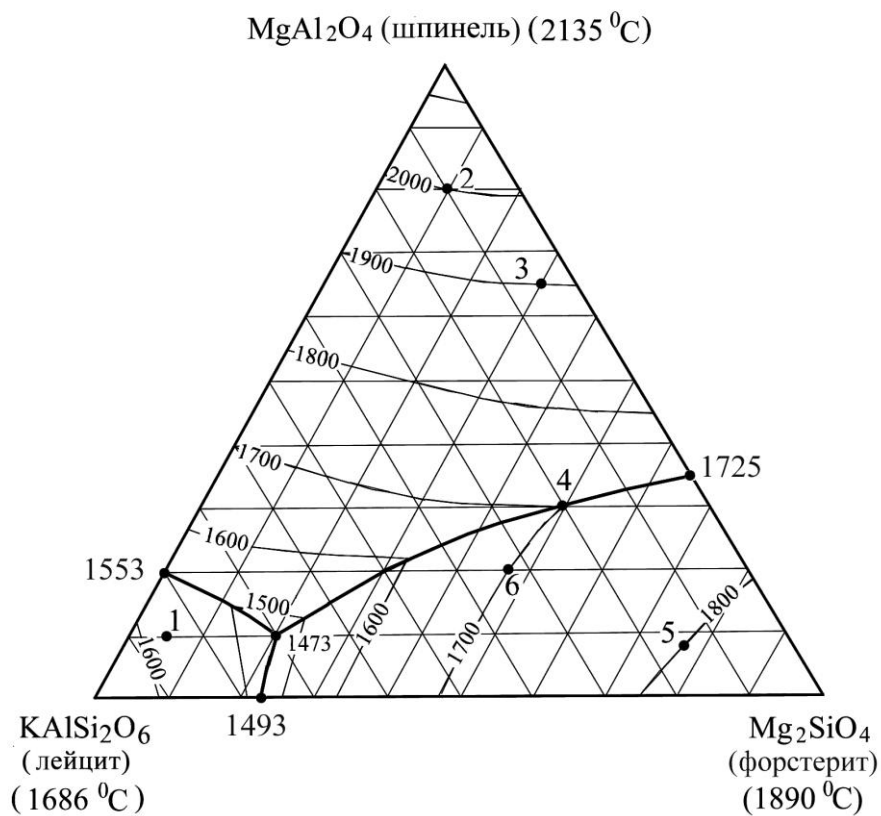


Рис. 89. Трехкомпонентная система шпинель-лейцит-форстерит (состав выражен в массовых процентах)

5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Физические, и в частности механические, свойства материала зависят от его микроструктуры. Микроструктура представляет собой объект микроскопического наблюдения, осуществляемого с помощью оптических или электронных микроскопов. Микроструктура характеризуется числом имеющихся фаз, их относительным содержанием и способом их распределения в пространстве или взаимной упаковкой.

Микроскопические исследования позволяют установить число, взаимное расположение фаз и последовательность кристаллизации в исследуемой системе. Микроскопические исследования применяются преимущественно для изучения полностью отвердевших систем при комнатной температуре. Однако быстрое охлаждение (закалка) удерживает при комнатной температуре состояние равновесия, соответствующее высокой температуре. Производя закалку образцов различного состава после выдержки при различных температурах, можно установить, как изменяется число фаз и их природа в зависимости от температуры закалки и состава.

Микроструктура материала зависит от таких параметров, как природа химических элементов, образующих материал, относительное содержание этих элементов и режим термической обработки (т. е. температура, длительность пребывания при такой температуре, скорость охлаждения до комнатной температуры).

Фазы могут быть выявлены также по их внешнему виду в результате микроструктурного исследования под микроскопом. Для этого метода образцы материала подвергают обработке, включающей в себя полировку и травление поверхности. Рассматривая структуру объекта (например, металла), состоящего из одной фазы, полученной при охлаждении его до комнатной температуре, можно увидеть, что она образована неправильными многоугольниками, разделенными темными линиями. Эти многоугольники представляют собой сечения зерен поликристаллического сростка плоскостью шлифа. Вне зависимости от состава объекта все вещества и твердые растворы имеют одинаковую микроструктуру, называемую гомофазной и состоящую из зерен, отличающихся друг от друга только формой и размером.

Таким образом, если система однофазная, в том числе образованная твердым раствором, то структура выглядит однородной, за исключением границы зерен, которые могут быть визуальным выявлены.

Если поликристаллический материал подвергнуть пластической деформации – ковке, прокатке, волочению и т. п. – ниже некоторой температуры, называемой *температурой рекристаллизации*, то происходит раздробление и удлинение зерен: они измельчаются и вытягиваются в

направлении деформирующей силы.

При отжиге, т. е. при нагревании до температуры рекристаллизации или выше, происходит укрупнение зерен, причем более крупные зерна растут за счет более мелких, они теряют свое удлинение в направлении деформации.

Объекты, обладающие *гетерофазной структурой*, при микроскопических исследованиях имеют четкие границы раздела фаз, каждая из которых характеризуется своей градацией цвета. Например, в двухкомпонентном сплаве одна фаза может выглядеть как темные области, а другая – как светлые.

5.1. Микроструктура материала в равновесных условиях

Условия сохранения равновесия в системах жидкое-твердое, в том числе при затвердевании сплавов, возможны только при исключительно медленном охлаждении системы. При охлаждении должна происходить перестройка составов компонентов жидкости и твердой фазы в соответствии с равновесной фазовой диаграммой. Эта перестройка связана с протеканием диффузионных процессов, т. е. с переносом обеих фаз через межфазную границу. Поскольку диффузия всегда протекает во времени, то для поддержания фазового равновесия при каждой температуре необходимо достаточное время для того, чтобы успела произойти такая перестройка.

Рассмотрим сплав, состоящий из 35 % компонента *A* и 65 % компонента *B*. Пусть изначально сплав находился при температуре 1300 °C. Область фазовой диаграммы вблизи указанного состава представлена на рис. 90. Охлаждение сплава соответствует перемещению вдоль вертикальной линии, показанной на рисунке пунктиром. При 1300 °C (в точке *a*) сплав полностью находится в жидком состоянии и его состав таков: 35 % компонента *A* и 65 % компонента *B*. На начальной стадии охлаждения, пока сплав остается жидким, т. е. до точки *b* (1260 °C), никакого изменения структуры, как и изменения состава, не происходит. В точке *b* начинает появляться твердая α -фаза, состав которой определяется по коноде, проведенной при указанной температуре. Этот состав такой: 46 % *A* и 54 % *B*. Состав жидкой фазы: 35 % *A* и 65 % *B*.

По мере дальнейшего охлаждения как составы, так и относительное содержание жидкой и α -фазы, изменяются. Составы обеих фаз движутся вдоль линий солидуса и ликвидуса. При этом относительное содержание α -фазы возрастает. Однако суммарное количество компонентов в сплаве остается неизменным – 35 % *A* и 65 % *B*, т. е. при снижении температуры происходит перераспределение содержания компонента *A* и компонента *B* между фазами. При 1250 °C (см. рис. 90, точка *c*) составы жидкой и твердой фаз становятся такими: жидкой фазы – 32 % *A* и 68 % *B* и твердой фазы – 43 % *A* и 57 % *B*. Процесс образования твердой фазы постоянного состава завершается примерно при 1220 °C (см. рис. 90, точка *d*), при этом твердая α -фаза содержит 35 % *A* и 65 % *B*, что соответствует суммарному составу

сплава, а состав оставшейся жидкой фазы 24 % A и 76 % B . При переходе через линию солидуса вся жидкость затвердевает и конечный продукт представляет собой поликристалл с однородным составом: 35 % A и 65 % B (см. рис. 90, точка e). Дальнейшее охлаждение не приводит к каким-либо изменениям состава или микроструктуры.

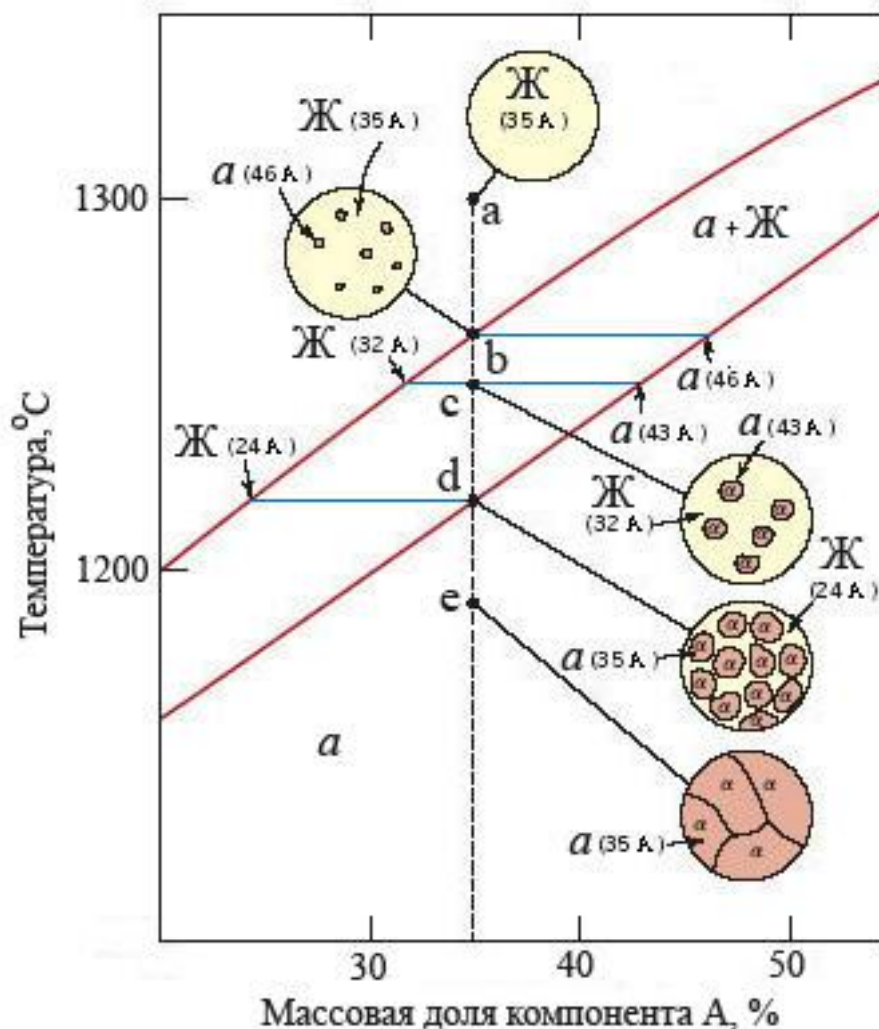


Рис. 90. Схема образования микроструктуры при равновесном охлаждении сплава, состоящего из 35 % A и 65 % B

В действительности во всех практически значимых случаях при формировании твердой фазы скорость изменения температуры слишком велика, чтобы успевала произойти фазовая перестройка и сохранялось равновесие. В реальных ситуациях микроструктура оказывается иной, чем это описано выше.

5.2. Микроструктура материала в неравновесных условиях

Часть фазовой диаграммы, относящаяся к сплаву состава, рассмотренного в равновесных условиях (см. рис. 90), в неравновесных условиях представлена на рис. 91.

Предполагается, что скорость диффузии в жидкой фазе достаточно велика, чтобы в ней устанавливалось равновесие.

Пусть, как и ранее, охлаждение начинается с температуры 1300 °С. Этот момент отмечен точкой a' . Жидкая фаза имеет состав 35 % A и 65 % B . При движении вдоль вертикальной линии вниз от точки a' в системе не происходит никаких изменений, кроме снижения температуры, пока система остается в жидком состоянии. При достижении точки b' (при 1260 °С) начинает образовываться твердая α -фаза, что, согласно положению коноды, соответствует ее составу 46 % A и 54 % B . При продолжении охлаждения до точки c' (1240 °С) состав жидкой фазы смещается до 29 % A и 71 % B и т. д.

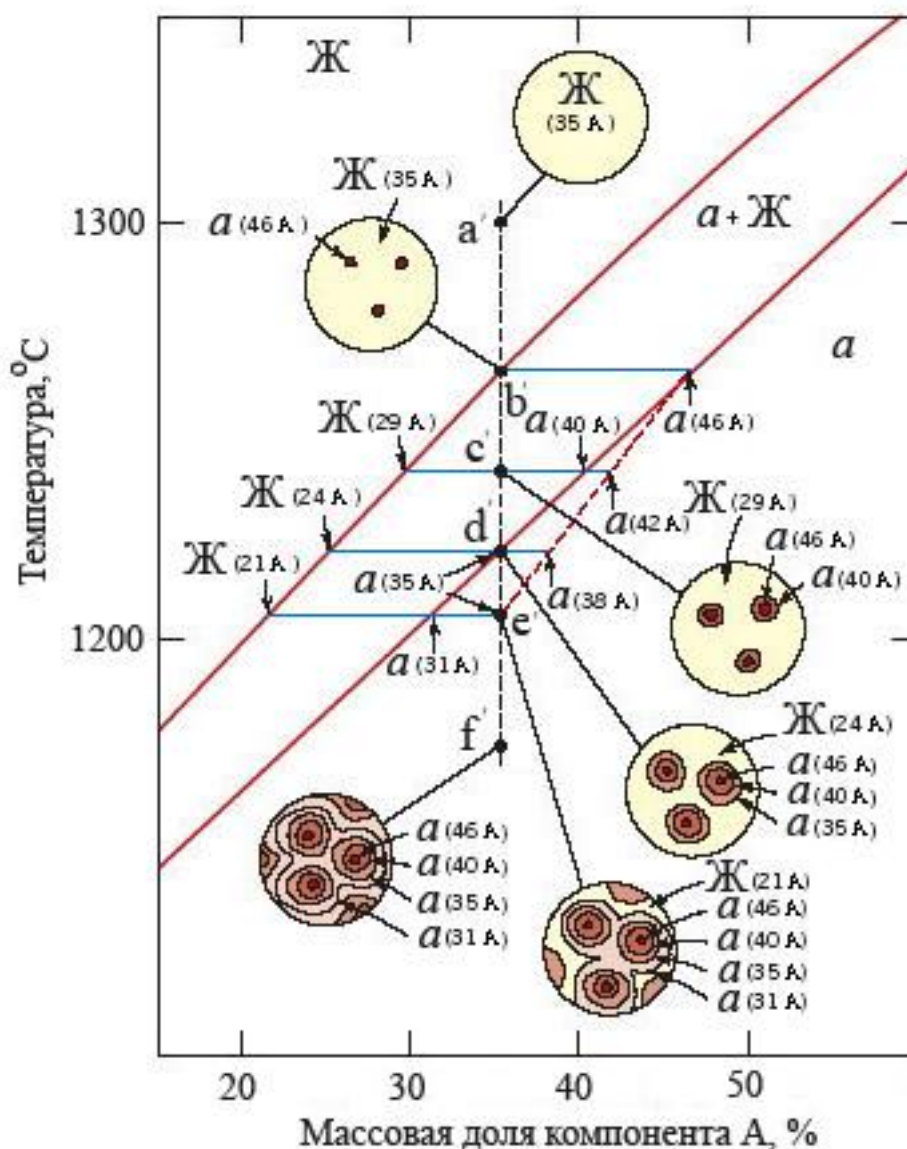


Рис. 91. Схема образования микроструктуры при неравновесном охлаждении сплава состава 35 % A и 65 % B

Однако поскольку диффузия в твердой фазе происходит очень медленно, состав твердой фазы, образовавшейся в точке b' , заметно не изменяется. Он, как и ранее, составляет 46 % A и 54 % B , а состав зерен α -фазы непрерывно изменяется в радиальном направлении от 46 % A в центре зерна до 40 % A на его периферии. Таким образом, в точке c' средний состав композиции, сформировавшийся в зернах α -фазы, представляет собой некоторую средневзвешенную величину, лежащую между 40 и 46 % A . Для упрощения картины примем, что этот средний состав композиции составляет 42 % A и 58 % B . Используя правило рычага, находим, что в неравновесных условиях содержание жидкой фазы выше, чем оно было бы при равновесии.

Таким образом, в условиях неравновесного образования твердой фазы происходит смещение линии солидуса на фазовой диаграмме в сторону более высокого содержания компонента A – до среднего содержания его в α -фазе, составляющего 42 % A при 1240 °С (см. рис. 91, пунктирная линия). При этом, однако, не происходит какого-либо изменения в положении линии ликвидуса, поскольку принято, что равновесие в жидкой фазе сохраняется вследствие высокой скорости диффузии в данной фазе.

В точке d' (при температуре 1220 °С) жидкая фаза в равновесных условиях должна была бы полностью исчезнуть. Однако если охлаждение происходит в неравновесных условиях, то при этой температуре еще сохраняется некоторое количество жидкой фазы. В состав образующейся в этой точке α -фазы входит 35 % A , в то время как среднее содержание компонента A в α -фазе в точке d' составляет 38 % A .

Фактически жидкая фаза в неравновесных условиях исчезает в точке e' (при 1205 °С). В состав α -фазы, соответствующей этой точке, входит 31 % A , а массовая доля компонента A в α -фазе составляет 35 %. Микроструктура, отвечающая точке f' полностью соответствует твердой фазе.

Степень смещения линии солидуса при неравновесном охлаждении по отношению к равновесному состоянию зависит от скорости охлаждения. Чем ниже скорость охлаждения, тем меньше это смещение, и тем самым меньше расхождение между содержанием компонентов в неравновесном составе по сравнению с равновесным значением. Кроме того, если скорость диффузии в твердой фазе возрастает, смещение уменьшается.

В неравновесных условиях распределение элементов в сплаве по объему зерен оказывается неоднородным. Возникает градиент концентрации по радиусу зерна. Центр зерна, который образовывается первым, оказывается обогащенным элементом с более высокой температурой плавления (компонент A), в то время как концентрация элемента с более низкой температурой плавления возрастает от ядра зерна к периферии. Это называется *структурой с центральным ядром*, что приводит к ухудшению свойств по сравнению с оптимально возможными. Если металлический материал, обладающий такой структурой, вновь нагревается, то оболочковые области зерен плавятся первыми, поскольку они обогащены более низкоплавким элементом. Это приводит к внезапной потере единства

материала, так как вокруг зерен образуется жидкий слой. Соответственно плавление может начаться раньше, чем это предсказывается по точке на линии солидуса, отвечающей равновесным условиям перехода. Образование ядра может быть исключено *гомогенизацией* (выравниванием состава и устранения концентрационной неоднородностей) при термической обработке сплава при температуре, лежащей ниже линии солидуса для конкретного состава сплава. При этом происходит диффузия атомов, которая способствует композиционной гомогенизации зерен.

5.3. Микроструктура сплавов, компоненты которых образуют эвтектики

В зависимости от состава композиции при медленном охлаждении (равновесных условиях) бинарных эвтектических систем в них возможно образование микроструктур различных типов.

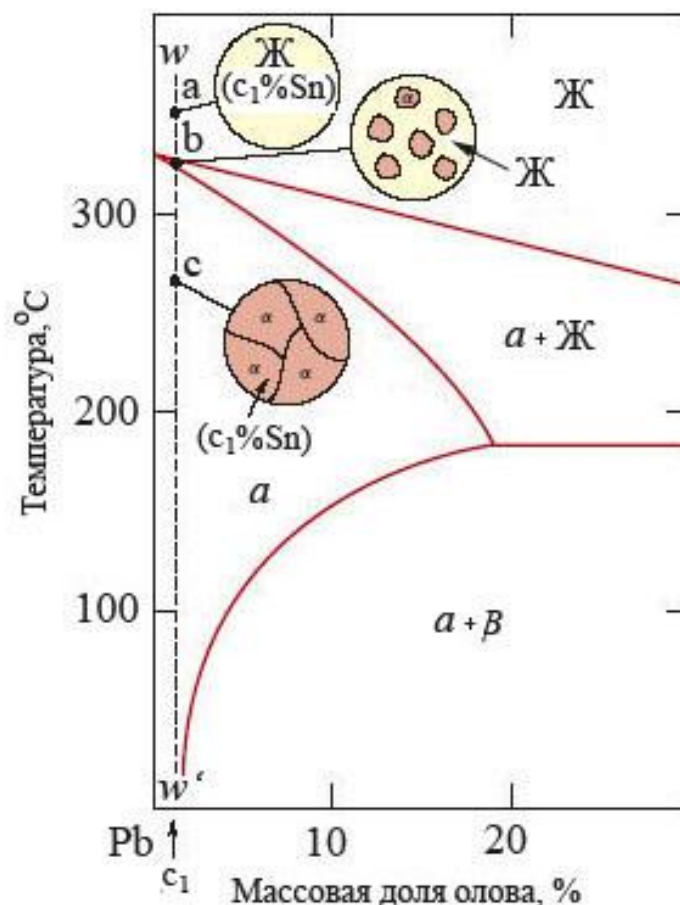


Рис. 92. Схема образования равновесной микроструктуры при охлаждении из области жидкого состояния сплава свинец–олово состава c_1

Затвердевание всех *внеэвтектических сплавов (растворов)* начинается с выделения из жидкости твердой фазы того компонента, который содержится в ней в избытке, и заканчивается кристаллизацией эвтектики. Поэтому

структура затвердевших *доэвтектических сплавов* состоит из первичной твердой фазы компонента *A*, окруженных эвтектикой, а структура *заэвтектических сплавов* – из первичной твердой фазы компонента *B*, окруженных эвтектикой. «Чистая» эвтектика, затвердевшая при одновременном выпадении обоих компонентов из жидкости, обычно имеет характерную структуру, состоящую из равномерного чередования двух твердых фаз в виде мелких пластинок или зерен. Мелкая равномерная структура в первом приближении объясняется одновременным выпадением из жидкости кристаллов обоих компонентов. Если скорости кристаллизации одного и того же порядка (как, например, у большинства металлов), то растущие кристаллы препятствуют друг другу развиваться до значительных размеров. Наоборот, при кристаллизации внеэвтектических сплавов первично выделяющиеся кристаллы растут, будучи окружены жидкостью. Кристаллизация заканчивается затвердеванием эвтектики, которая заполняет оставшееся свободным пространство между первично выпавшими кристаллами.

Различные варианты микроструктуры, в зависимости от состава, рассмотрены на примере диаграммы олово–свинец (рис. 92–96). Так, сплав состава c_1 (см. рис. 92) медленно охлаждается от температуры, лежащей в области жидкой фазы, например от 350 °С.

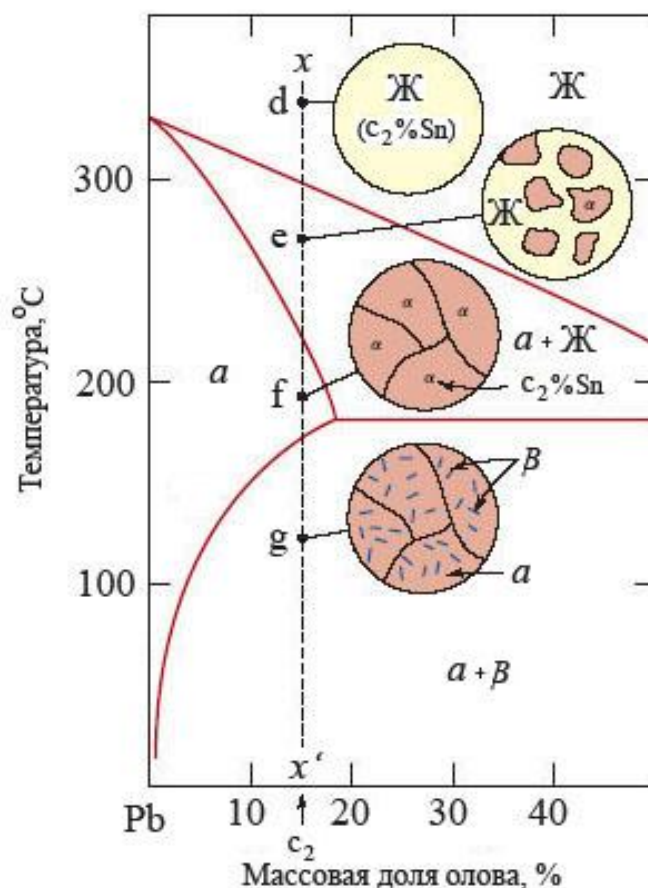


Рис. 93. Схема образования равновесной микроструктуры при охлаждении из области жидкого состояния сплава свинец–олово состава c_2

Рассматриваемый сплав остается полностью жидким до тех пор, пока температура не снизится до 330 °С, и при этой температуре начинает образовываться твердая α -фаза. По мере прохождения через узкую область сосуществования ($\alpha + \text{Ж}$)-фаз образование твердой фазы происходит таким же образом, как и для неэвтектических сплавов, т. е. по мере понижения температуры образуются все большие количества твердой α -фазы. Составы жидкой и твердой фаз, которые при охлаждении перемещаются вдоль линий ликвидуса и солидуса, соответственно, различны. Исчезновение жидкой фазы происходит в точке, в которой линия ww' пересекает линию солидуса. Получаемый при этом материал представляет собой поликристаллический сплав с однородным составом c_1 , и при дальнейшем его охлаждении до комнатной температуры никаких превращений в нем не происходит.

Рассмотрим сплав состава c_2 , который охлаждается по вертикальной линии xx' (см. рис. 93).

При снижении температуры до точки пересечения линии xx' с линией ликвидуса по мере прохождения через границы соответствующих фазовых областей (отмеченных точками d , e и f), происходящие в этом сплаве изменения аналогичны рассмотренным выше. В точке f микроструктура состоит из зерен α -фазы состава c_2 , в точке g микроструктура представлена не только зернами α -фазы, но и частицами β -фазы. По мере дальнейшего охлаждения размер этих частичек увеличивается, поскольку массовая доля β -фазы повышается с понижением температуры.

Третий случай относится к охлаждению эвтектического состава, в котором массовая доля олова 61,9 % (см. рис. 94, состав c_3).

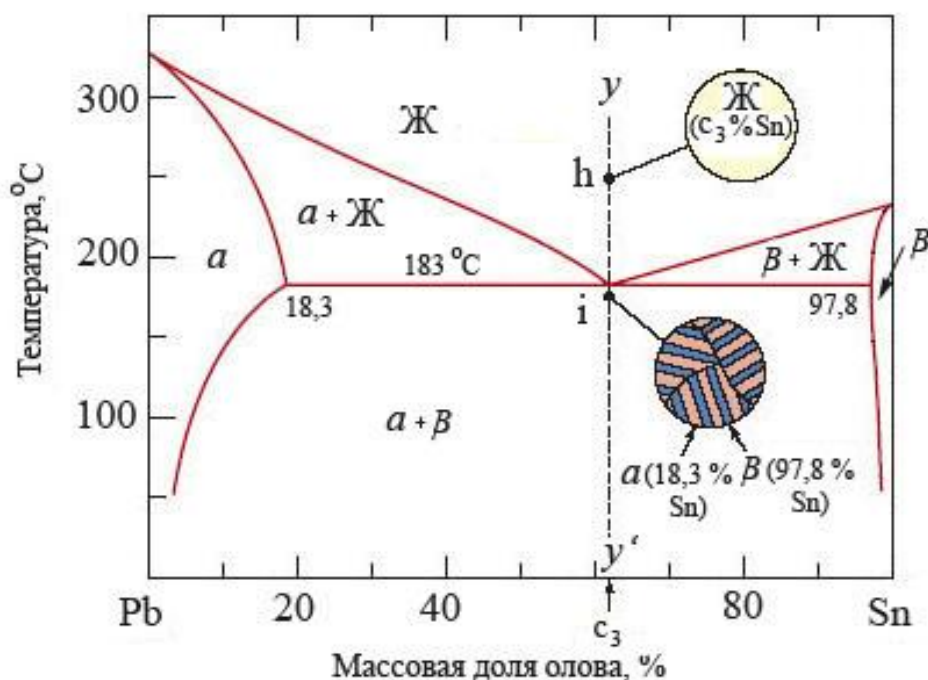


Рис. 94. Схема образования равновесной микроструктуры при охлаждении из области жидкого состояния сплава свинец—олово эвтектического состава c_3

Рассмотрим поведение этого сплава при его охлаждении из жидкого состояния – от температуры 250 °С вниз вдоль вертикальной линии yy' (см. рис. 94). По мере снижения температуры вплоть до температуры эвтектики, составляющей 183 °С, никаких изменений структуры не происходит. При пересечении эвтектической изотермы система распадается на две фазы – α - и β -фазу.

В процессе указанного перехода обязательно должно происходить перераспределение свинца и олова между фазами, поскольку содержания этих элементов в α - и β -фазах различно, причем ни одно из них не совпадает с составом жидкой фазы. Такое перераспределение составов связано с атомной диффузией. Микроструктура образующегося твердого тела оказывается результатом трансформации, проявляющейся в чередовании слоев α - и β -фаз, которые появляются одновременно при переходах.

Дальнейшее охлаждение, продолжающееся до комнатной температуры, может привести лишь к минимальным изменениям микроструктуры.

Еще одним вариантом образования микроструктуры в рассматриваемой системе является случай, когда речь идет о доэвтектическом сплаве. Это относится, например, к системе, которая лежит слева от эвтектической точки (см. рис. 95, состав c_4).

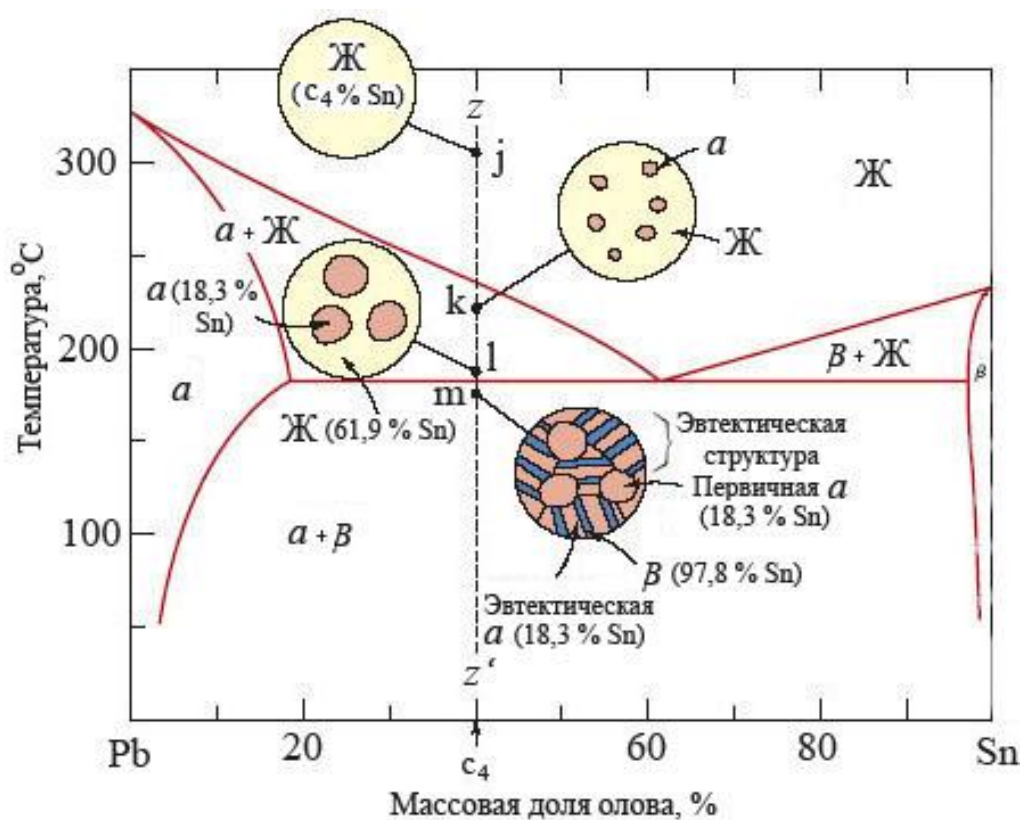


Рис. 95. Схема образования равновесной микроструктуры в системе свинец-олово доэвтектического состава c_4 , охлаждаемой из жидкого состояния

При охлаждении вдоль линии zz' , начинающейся в точке j , в области между точками jkl никакого структурообразования, как и в ранее рассмотренных случаях, не происходит. Непосредственно в момент пересечения изотермы в точке l присутствуют α -фаза и жидкость, состав которых характеризуется массовой долей олова 18,3 и 61,9 %, соответственно, что следует из правила рычага. Сразу же после понижения температуры ниже эвтектической изотермы жидкая фаза с составом, отвечающим точке эвтектики, превращается в эвтектическую структуру (т. е. образует чередующиеся структуры α - и β -фаз). Что касается α -фазы, то при охлаждении в $(\alpha + \text{Ж})$ -области в ней происходят лишь незначительные изменения. Таким образом, α -фаза присутствует как в эвтектической структуре, так и в фазе, которая образуется при охлаждении системы в $(\alpha + \text{Ж})$ -области.

Для того чтобы различить эти два варианта α -фазы, ту часть, которая входит в эвтектическую структуру, называют эвтектической α -фазой, а ту, которая образуется до пересечения эвтектической изотермы, называют первичной α -фазой.

Эвтектическая структура представляет собой смесь двух фаз, но имеет четко выраженное строение с определенным соотношением между двумя фазами. Можно определить относительное содержание первичной α -фазы и эвтектической структуры.

Если принять, что площадь, занимаемая эвтектикой, пропорциональна ее содержанию в сплаве (что справедливо, когда удельные веса обоих компонентов близки), то, зная эту площадь и состав эвтектики, можно определить состав сплава по микроструктуре.

Аналогичный процесс образования микроструктуры происходит в сплавах с содержанием более 62 % Sn.

Таким образом, микроскопические исследования позволяют установить, какая фаза кристаллизуется первично при охлаждении жидкости ниже температуры *ликвидуса*, на что кривые охлаждения (или нагревания) прямых указаний не дают. Поэтому микроскопические исследования микроструктуры существенно дополняют данные термического анализа и совместно с ним служат основным приемом построения диаграмм конденсированного состояния.

6. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ВОДНО-СОЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ

Частным случаем трехкомпонентных систем являются водные растворы двух солей с одноименными ионами. Если у двух растворенных солей нет такого иона, то система является уже не трех-, а четырехкомпонентной, так как в нее входят пять индивидуальных веществ: вода и четыре соли, участвующие в обменной реакции, приводящей к равновесию $AX + BY = AY + BX$. В этом случае число компонентов системы, равное

разности между числом индивидуальных веществ системы и числом уравнений, $5 - 1 = 4$.

Две соли с общим ионом не реагируют между собой, и система из двух солей и воды является трехкомпонентной.

При изучении последовательности кристаллизации этих солей при изотермическом испарении растворителя из раствора можно также использовать треугольные диаграммы состояния Гиббса или диаграммы Шрайнемакера в прямоугольной системе координат.

В последнем случае начало координат соответствует чистому растворителю. По осям откладываются в заданном масштабе концентрации каждой из солей, выраженные любым способом, но обычно в граммах на 100 г воды или в молях на 100 молей воды, а также точки, соответствующие растворимости данной соли при данной температуре. Затем при построении диаграммы изучают изменение растворимости каждой из солей при совместном их присутствии в растворе в различных количествах. Полученные данные наносят на диаграмму.

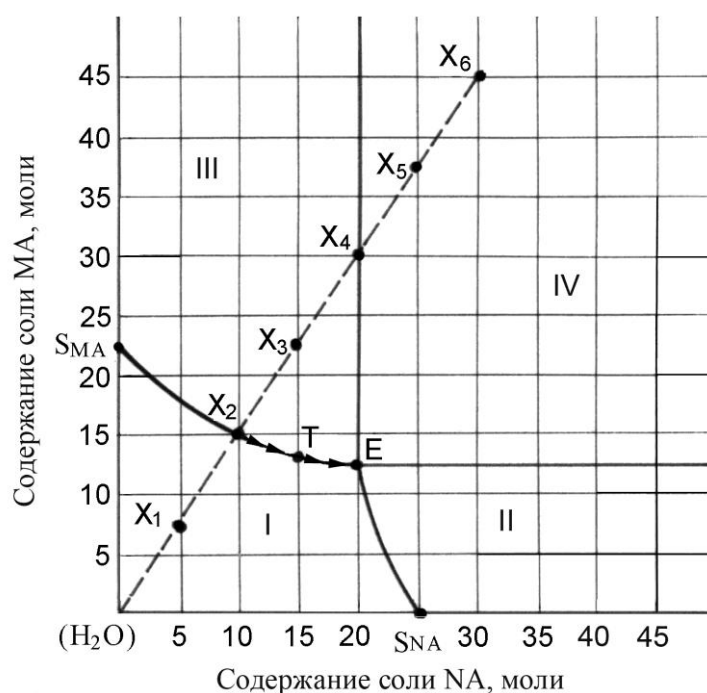


Рис. 96. Прямоугольная диаграмма растворимости в воде при постоянной температуре двух солей с одноименными ионами

Располагая такой диаграммой (рис. 96), можно определить состав ненасыщенных растворов, состав твердой фазы, образующейся из сложного раствора данного состава, изменение состава раствора по мере кристаллизации солей, влияние температуры на последовательность кристаллизации и состав твердых фаз, а также зафиксировать образование в системе двойных солей или кристаллогидратов.

Точки S_{MA} и S_{NA} на диаграмме выражают соответственно растворимость солей MA и NA в воде. Исходящие из них линии характеризуют составы растворов, насыщенных одной из солей и не насыщенных другой. Точка пересечения этих линий E соответствует составу раствора, одновременно насыщенного обеими солями. Эта точка и соответствующая ей жидкость называются эвтоническими. Поле I диаграммы отражает состав ненасыщенных растворов. Выше линии $S_{MA}E$ в равновесии находятся две фазы: раствор, насыщенный солью MA , состав которого выражает линия $S_{MA}E$, и кристаллы этой соли (поле III). Правее линии $S_{NA}E$ (поле II) находятся в равновесии твердая фаза соли NA и раствор, насыщенный этой солью, состав которого выражает линия $S_{NA}E$. Поле IV диаграммы соответствует одновременному существованию находящихся в равновесии трех фаз: эвтонической жидкости, насыщенной двумя солями, и твердой фазы, образованной этими солями.

Пользуясь диаграммой, рассмотрим изменения, происходящие при изотермическом выпаривании воды из раствора заданного исходного состава. Фигуративная точка системы при этом перемещается по лучу, проведенному из точки начала координат диаграммы.

Допустим, что исходный раствор содержит 5 молей соли NA и 7,5 молей соли MA на 100 молей воды. Такому составу раствора соответствует точка X_1 , расположенная в поле I диаграммы. Раствор ненасыщенный. При изотермическом упаривании этого раствора содержание в нем солей MA и NA , отнесенное к 100 молям воды, растет, а отношение их содержания не меняется, поэтому фигуративная точка системы перемещается по лучу от точки X_1 до точки X_2 , расположенной на линии $S_{MA}E$, являющейся граничной между полями I и III. В точке X_2 раствор становится насыщенным относительно соли MA и содержит 10 молей соли NA и 15 молей соли MA на 100 молей воды.

При дальнейшем испарении растворителя из раствора, насыщенного солью MA и не насыщенного другой солью (точки X_2 - X_4 в области III диаграммы), в растворе находятся в равновесии две фазы: жидкая и твердая фаза соли MA . Состав раствора при этом меняется по линии $S_{MA}E$ в направлении, указанном стрелками.

Пользуясь масштабом, отложенным по осям координат диаграммы, определим количество растворенных и нерастворенных солей в точках диаграммы. В точке X_3 на 100 молей воды приходится 15 молей NA и 22,5 моля MA . Система при этом состоит из раствора состава T и твердой фазы соли MA . В растворе на 100 молей воды приходится 15 молей NA и 13 молей MA , остальная же соль MA в количестве, равном $22,5 - 13 = 9,5$ моля, находится в виде твердой фазы. В точке X_4 на каждые 100 молей воды приходится уже 20 молей соли NA и 30 молей соли MA . Эта система состоит из твердой фазы MA и раствора, насыщенного двумя солями, состав которого соответствует эвтонической точке E . В растворе на 100 молей воды приходится 20 молей NA и 12,5 моля MA , а в твердых фазах - следы твердой

фазы NA и $30 - 12,5 = 17,5$ моля MA . При дальнейшем выпаривании из раствора состава E кристаллизуются обе соли, и при данной температуре их кристаллизация происходит без изменения состава раствора до полного испарения воды (область IV диаграммы).

В точке X_5 , где на каждые 100 молей воды приходится 25 молей NA и 37,5 моля MA , а в растворе, насыщенном двумя солями, 20 молей NA и 12,5 моля MA , в виде твердой фазы находятся 5 молей NA и 25 молей MA . Совершенно так же рассчитываются состав и количество фаз системы в точке X_6 .

При колебаниях температуры растворимость каждой соли изменяется, причем по-разному, соответственно меняется положение точек S_{MA} , S_{NA} и E на диаграмме, а также кривизна линий.

Рассмотрим диаграммы растворимости двух солей с одноименным ионом в случае образования двойной соли (рис. 97). На этих диаграммах соли AX и AU образуют двойную соль, соединение $AX \cdot AU$ (или A_2XY).

Точки R и Q (см. рис. 97, а) показывают растворимость солей AU и AX в чистой воде. Линия RE_1 показывает концентрацию растворов, насыщенных солью AU , а линия QE_2 - насыщенных солью AX . Линия E_1E_2 соответствует концентрациям растворов, насыщенных относительно двойной соли $AX \cdot AU$.

Область I отвечает ненасыщенным растворам солей AX и AU в воде; область II - равновесному сосуществованию раствора и твердой фазы соли AU ; область VI - равновесному сосуществованию раствора и твердой фазы в соли AX . В области IV в равновесии находятся твердая фаза двойной соли и раствор, насыщенный этим соединением. В областях III и V диаграммы в равновесии находятся три фазы. В области III система состоит из твердой фазы AU и $AX \cdot AU$ и раствора, насыщенного этими солями, состав которого отвечает эвтонической точке E_1 , а в области V в равновесии находятся раствор, насыщенный солями AX и $AX \cdot AU$, состав которого соответствует другой эвтонической точке E_2 , и твердая фаза этих солей.

В качестве примера рассмотрим фигуративную точку C в области IV диаграммы (рис. 97, б). Эта точка отвечает двухфазной системе, состоящей из 100 молей воды, 1,5 моля AX и 2,0 молей AU . Часть этих солей находится в составе твердой фазы двойной соли, причем в мольном соотношении, равном 1:1. Поэтому чтобы найти состав насыщенного двойной солью раствора, отвечающего фигуративной точке C , нужно из этой точки провести прямую линию под углом 45° до пересечения с линией E_1E_2 (точка D). В насыщенном растворе на 100 молей воды приходится 0,8 моля AX и 1,3 моля AU , а в твердую фазу вошло по 0,7 моля этих солей.

В точке T , расположенной в области III диаграммы, система состоит из раствора состава E_1 (на 100 молей воды 0,7 моля AX и 1,6 моля AU) и твердой фазы AU и $AX \cdot AU$. Удаление из этой системы твердой фазы AU влечет за собой смещение фигуративной точки T вниз по вертикальной линии TU . В точке U (1,5 моля AX и 2,4 моля AU на 100 молей воды) система состоит только из твердой фазы двойной соли и насыщенного ею раствора. Длина отрезка TU

показывает, что из системы можно извлечь $2,8 - 2,4 = 0,4$ моля твердой фазы соли $AУ$.

При последующем удалении из системы твердой фазы двойной соли фигуративная точка смещается от точки U к точке E_1 . Двойная соль, выделившаяся при этом переходе, состоит из $1,5 - 0,7 = 0,8$ моля AX и $0,8$ моля $AУ$. Таким образом, в точке T система представлена твердой фазой соли $AУ$ ($0,4$ моля), твердой фазой двойной соли ($0,8$ моля) и насыщенным раствором, содержащим $0,7$ моля AX , $1,6$ моля $AУ$ и 100 молей воды.

Рассмотрим случай, в котором кристаллизация соли AX сопровождается связыванием определенного количества кристаллизационной воды с образованием кристаллогидрата состава $AX \cdot nH_2O$ (рис. 98). На треугольной диаграмме растворимости солей AX и $AУ$ (рис. 98, а) составу такого кристаллогидрата отвечает точка, лежащая на стороне треугольника между вершинами AX и H_2O . Поскольку при кристаллизации 1 моля соли AX связывается в кристаллогидрат n молей воды, равновесное сосуществование трех фаз: раствора, твердой фазы $AX \cdot nH_2O$ и твердой фазы $AУ$, возможно лишь при составах, включающих необходимый минимум воды, не участвующей в образовании кристаллогидрата. Эти составы отвечают незаштрихованной части треугольника, расположенной слева от соединительной линии между точками $AУ$ и $AX \cdot nH_2O$. Заштрихованная часть диаграммы (область V) отвечает трем твердым фазам: AX , $AУ$ и $AX \cdot nH_2O$.

На диаграмме в прямоугольных координатах (рис. 98, б) точка m на абсциссе отвечает такому содержанию соли AX на 100 молей воды, когда вся вода израсходована на образование кристаллогидрата. Область I отвечает ненасыщенным растворам солей AX и $AУ$, а линии, ограничивающие эту область, - насыщенным растворам этих солей. Область II представлена двумя фазами: кристаллами $AУ$ и равновесными с ними насыщенными растворами, а область IV соответствует насыщенным растворам и равновесной с ними твердой фазой $AX \cdot nH_2O$. В области III в равновесии с насыщенным раствором состава E находятся твердые фазы $AX \cdot nH_2O$ и $AУ$.

Пользуясь диаграммой состояния системы (см. рис. 98, б), выполним расчеты состава и количества фаз в указанных на ней фигуративных точках.

Точка m на оси абсцисс отвечает составу «чистого» кристаллогидрата, соответствующего формуле $AX \cdot 5H_2O$ (100 молей воды и 20 молей AX). Эта твердая фаза находится в равновесии с раствором состава, отвечающего точке E (8 молей $AУ$ и 4 моля AX в 100 молях воды). Всякое добавление к этому раствору компонента AX вызывает связывание его воды и образование кристаллогидрата. Так, при добавлении $20 - 4 = 16$ молей AX к раствору состава E все 100 молей воды оказываются связанными. Поскольку получается кристаллогидрат только одного состава, количество связанной воды при его образовании прямо пропорционально числу молей AX , добавленных к раствору состава E .

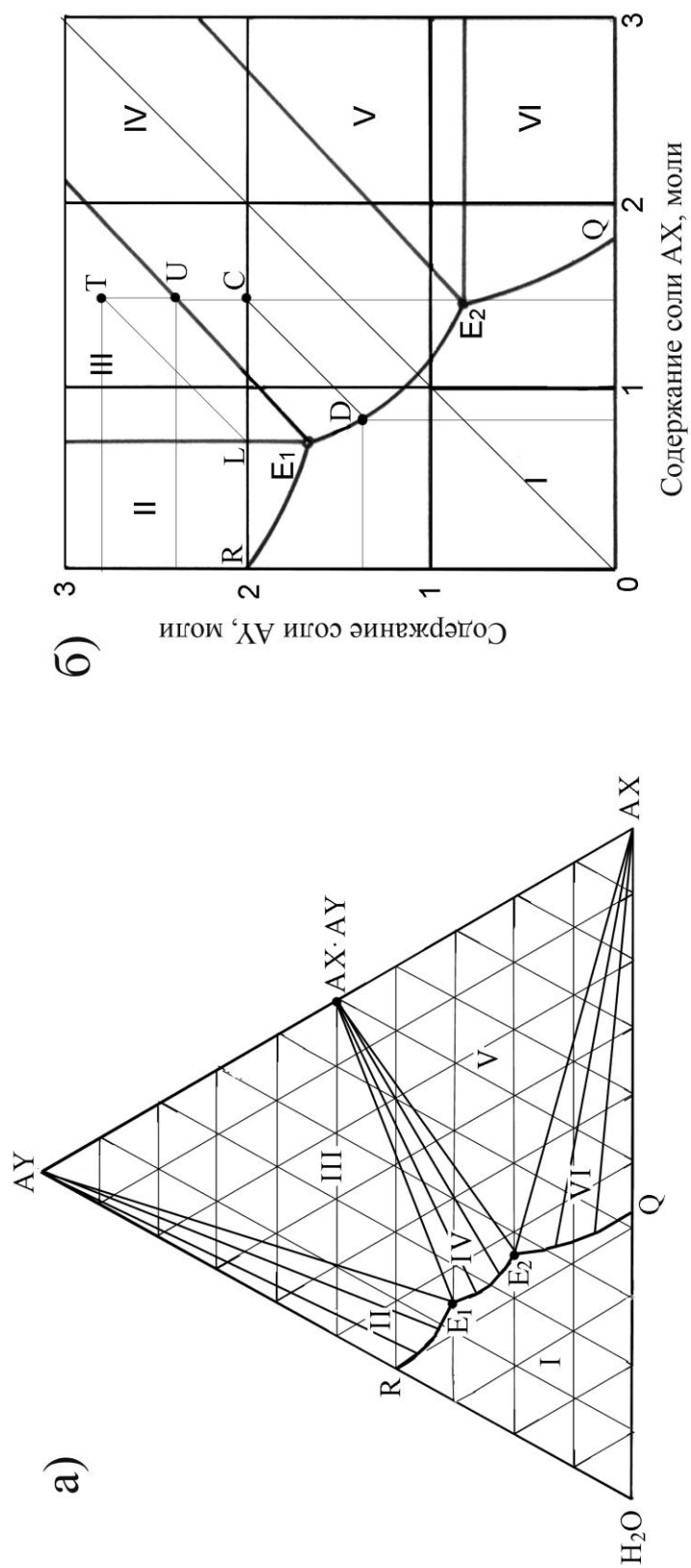


Рис. 97. Диаграммы растворимости двух солей с общим ионом в случае образования двойной соли: а - треугольник Гиббса; б - в прямоугольной системе координат

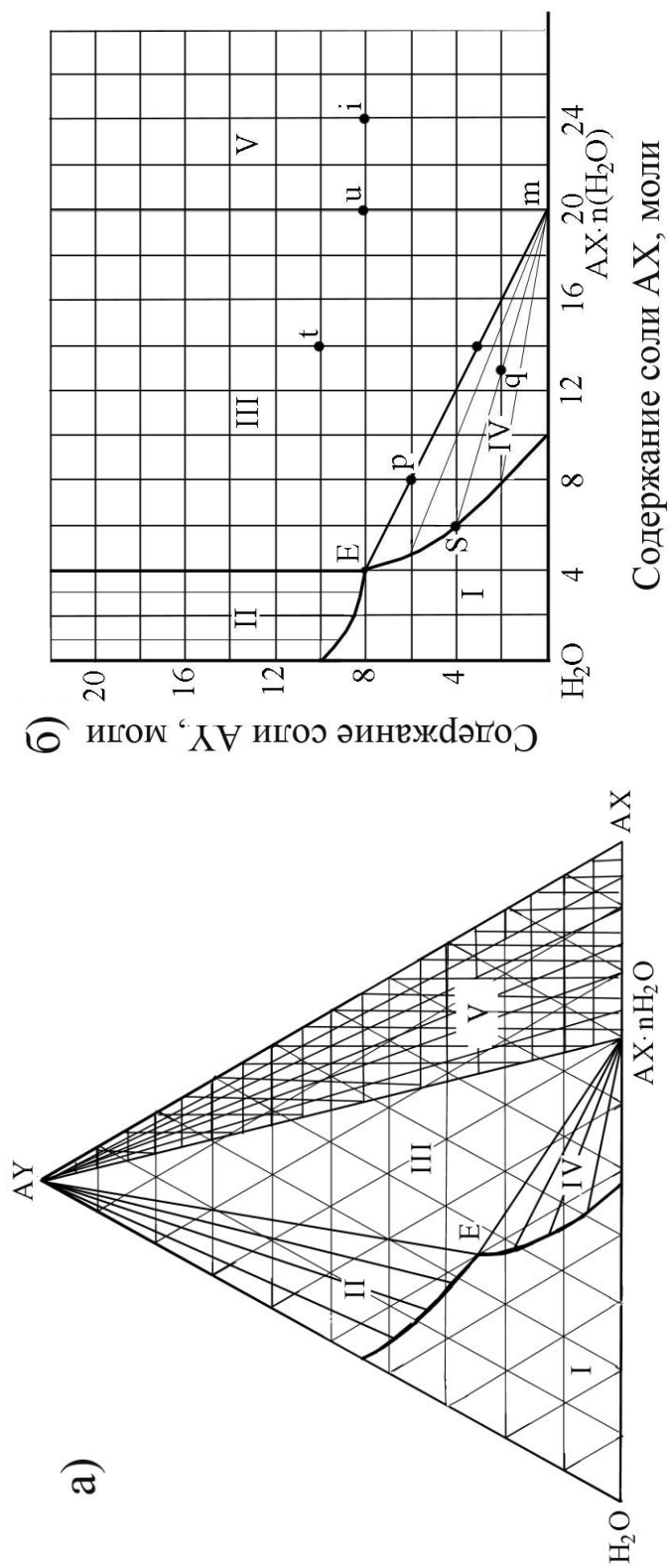


Рис. 98. Диаграмма растворимости двух солей с общим ионом в случае образования кристаллогидрата

Благодаря этой пропорциональности, соотношения между количествами раствора состава E и кристаллогидрата m в точках, расположенных на коноде Em , можно найти на основании распределения воды между этими двумя фазами. Доли воды, входящие в раствор состава E и в кристаллогидрат m , рассчитываются по правилу рычага. Например, для точки p имеем

$$\begin{aligned} \text{Число молей воды в растворе/число молей воды в кристаллогидрате} = \\ = mp/pE = 6/2. \end{aligned}$$

Следовательно, из 100 молей воды 75 молей находится в растворе состава E и 25 молей в кристаллогидрате. Теперь можно определить состав кристаллогидрата (5 молей AX и 25 молей H_2O) и состав раствора ($8 - 5 = 3$ моля AX , 6 молей AU и 75 молей H_2O), т.е. в раствор входит все, что осталось после кристаллогидрата.

Также выполняется расчет состава системы для любой другой точки, отвечающей равновесию между раствором и кристаллогидратом, например для точки q (100 молей воды, 13 молей AX и 2 моля AU). Проведя коноду через точки m и q до пересечения с границей области, находим точку S , выражающую состав раствора, равновесного с кристаллогидратом. В соответствии с правилом рычага отрезки Sq и qm равны, следовательно, раствор S и кристаллогидрат m содержат по 50 молей воды. Раствор S , судя по диаграмме, содержит на 100 молей воды 6 молей AX и 4 моля AU . В нашем случае мы имеем на 50 молей воды 3 моля AX и 2 моля AU . Остальные $13 - 3 = 10$ молей AX совместно с 50 молями воды образуют кристаллогидрат $AX \cdot 5H_2O$.

Если система отвечает точке t , расположенной в области III диаграммы, то она состоит из трех фаз: кристаллогидрата m , твердой фазы AU и раствора состава E . Общий состав системы - 100 молей воды, 14 молей AX и 10 молей AU . Опуская перпендикуляр до пересечения с линией Em , определим, что система содержит 7 молей твердой фазы AU . Остальная часть системы распадается на раствор состава E и кристаллогидрат состава m . Их количества рассчитываются так же, как и для предыдущей точки p .

В системе, отвечающей фигуративной точке u , все 8 молей AU находятся в виде безводной твердой фазы, а все 20 молей AX – в виде кристаллогидрата.

Система, отвечающая фигуративной точке i , состоит из 8 молей твердой фазы AU , 4 молей твердой фазы AX и кристаллогидрата m (20 молей AX и 100 молей воды).

ЗАДАЧИ

Используя диаграммы солевых равновесий в прямоугольной системе координат, определите состав систем в заданных точках, опишите

последовательность процессов, происходящих при изотермическом испарении растворителя из этих систем, определите количество и состав фаз.

Исходные данные:

Задача	132	133	134	135	136	137	138	139
Рисунок	99	99	99	100	100	101	101	101
Точки	1-3	4-6	7-9	1-3	4-6	1-3	4-6	7-9

По диаграмме (рис. 102) дайте общую характеристику кристаллизации солей в системе при различных температурах. Дополнительно выполните следующее:

140. Опишите последовательность кристаллизации систем 1, 2 и 3 при температурах T_1 и T_2 . Объясните причины различия.

141. Определите состав систем 4, 5, 6, число, состав и количество фаз при изотермическом выпаривании этих систем при температуре T_1 .

142. Определите состав систем 7, 8, 9, число, состав и количество фаз при изотермическом выпаривании этих систем при температуре T_2 .

143. Укажите, при каких условиях (температура, составы исходных растворов) можно выделить твердую фазу двойной соли.

Дайте характеристику тройной системы H_2O - KCl - NaCl (рис. 103).

144. Определите состав растворов, из которых можно выделить изотермическим выпариванием при 0°C твердую фазу одной из солей. Описать путь кристаллизации систем 1 и 2.

145. Определите состав растворов, из которых можно выделить изотермическим выпариванием при 100°C твердую фазу одной из солей. Описать путь кристаллизации систем 3 и 4.

146. Опишите метод разделения NaCl и KCl на примере системы 4.

147. Опишите метод разделения NaCl и KCl на примере системы 3.

148. Определите состав систем 4-6, состав и количество фаз при изотермическом испарении (100°C).

В прямоугольных координатах достройте диаграмму солевых равновесий в системе KCl - K_2SO_4 - H_2O по равновесным данным (табл. 5). Дайте общую характеристику системы, обозначьте поля диаграммы.

149. Определите составы растворов, из которых изотермическим выпариванием при 0°C можно выделить кристаллы одной из солей. Опишите путь кристаллизации растворов, содержащих в 100 г воды по 5 г обеих солей и по 2 г K_2SO_4 и 15 г KCl .

150. Определите состав растворов, из которых изотермическим выпариванием при 100°C можно выделить кристаллы одной их солей. Опишите путь кристаллизации растворов, содержащих в 100 г воды по 10 г обеих солей и 3 г K_2SO_4 и 35 г KCl .

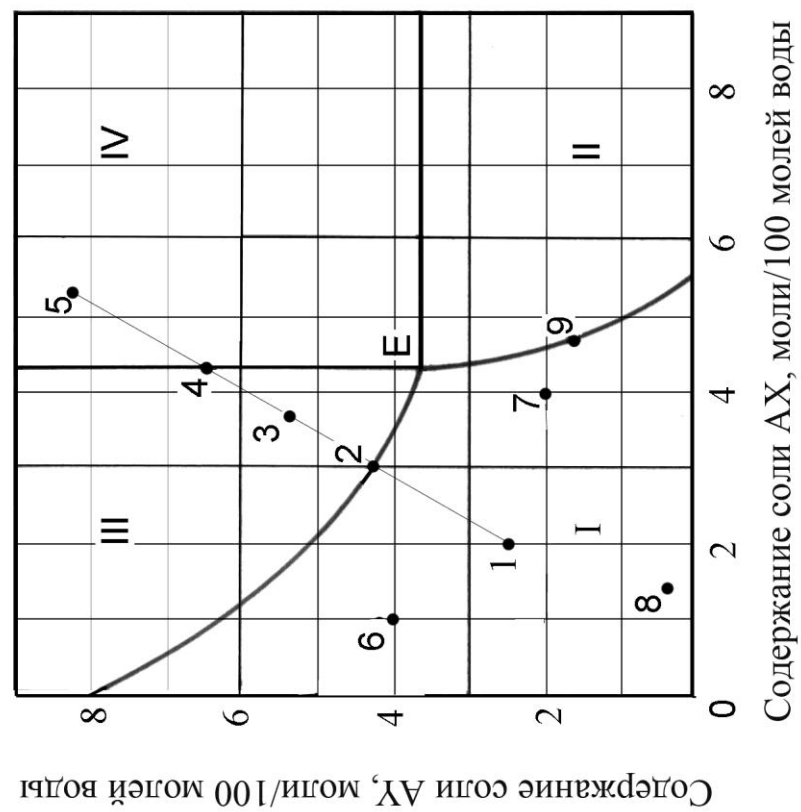


Рис. 99. Система растворов двух солей с одноименными ионами и одной эвтонической точкой

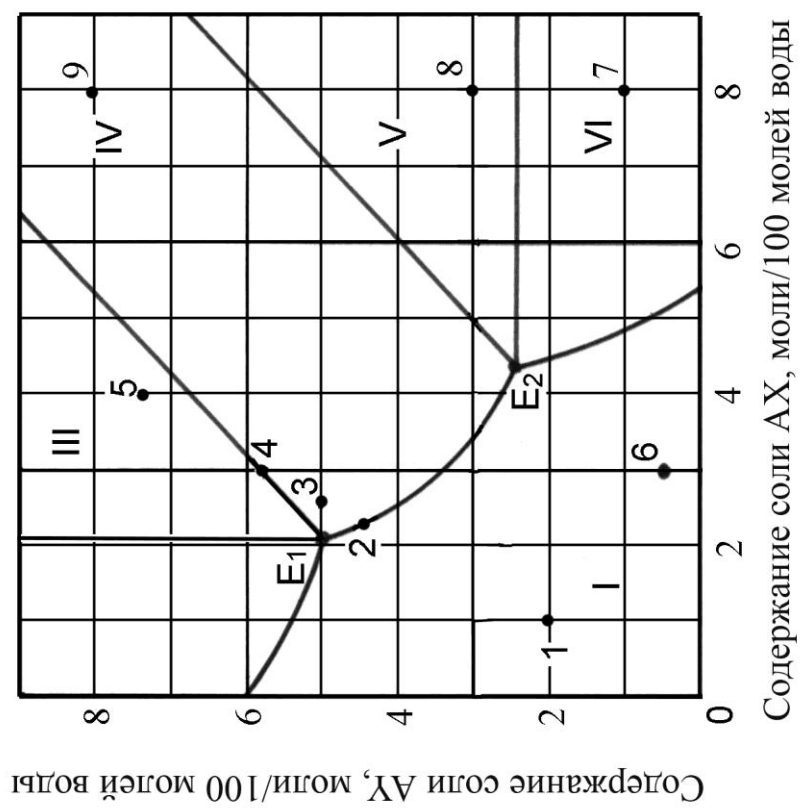


Рис. 100. Система растворов, в которой соли образуют двойную соль

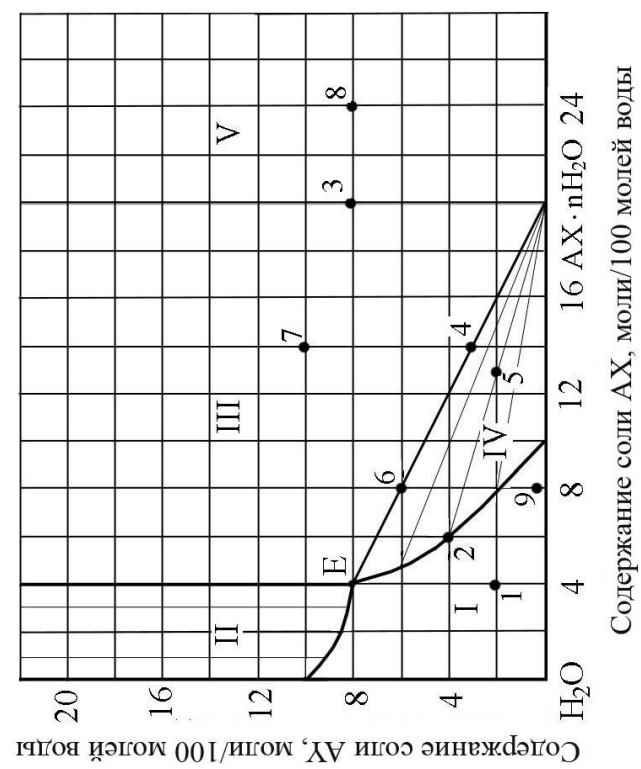


Рис. 101. Система, в которой соль AX образует кристаллогидрат

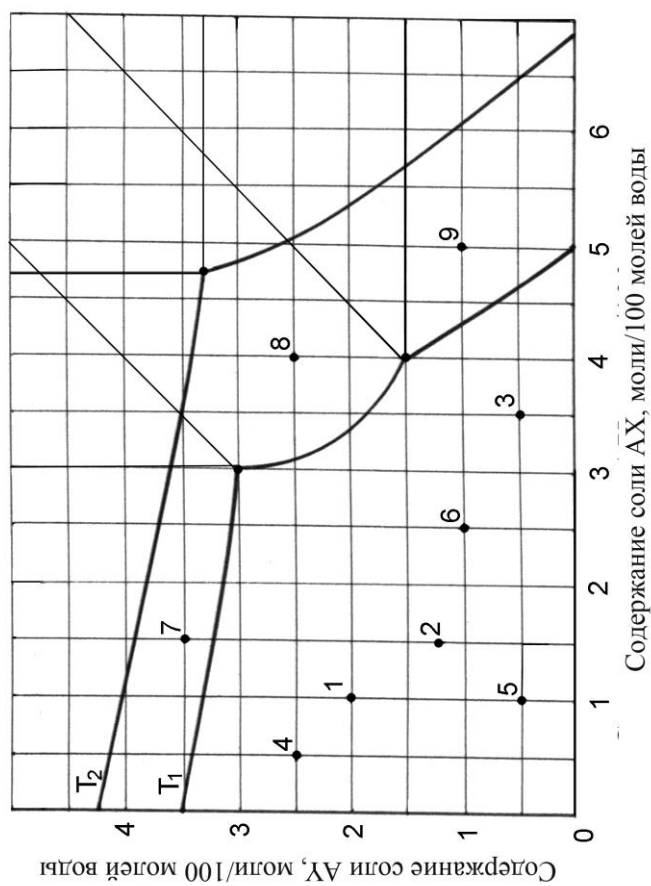


Рис. 102. Система, в которой двойная соль образуется только при определенной температуре

151. Возможно ли разделение KCl и K_2SO_4 методом изотермической кристаллизации? Покажите на примере раствора, содержащего в 100 г воды по 10 г обеих солей.

152. Определите состав систем, состав и количество фаз при изотермическом испарении ($100\text{ }^{\circ}C$) растворов, содержащих в 100 г воды по 20 г обеих солей; 10 г K_2SO_4 и 30 г KCl ; 15 г K_2SO_4 и 60 г KCl .

153. Определите состав систем, состав и количество фаз при изотермическом выпаривании при $0\text{ }^{\circ}C$ растворов, содержащих в 100 г воды по 5 г обеих солей; по 10 г обеих солей; 2 г K_2SO_4 и 40 г KCl .

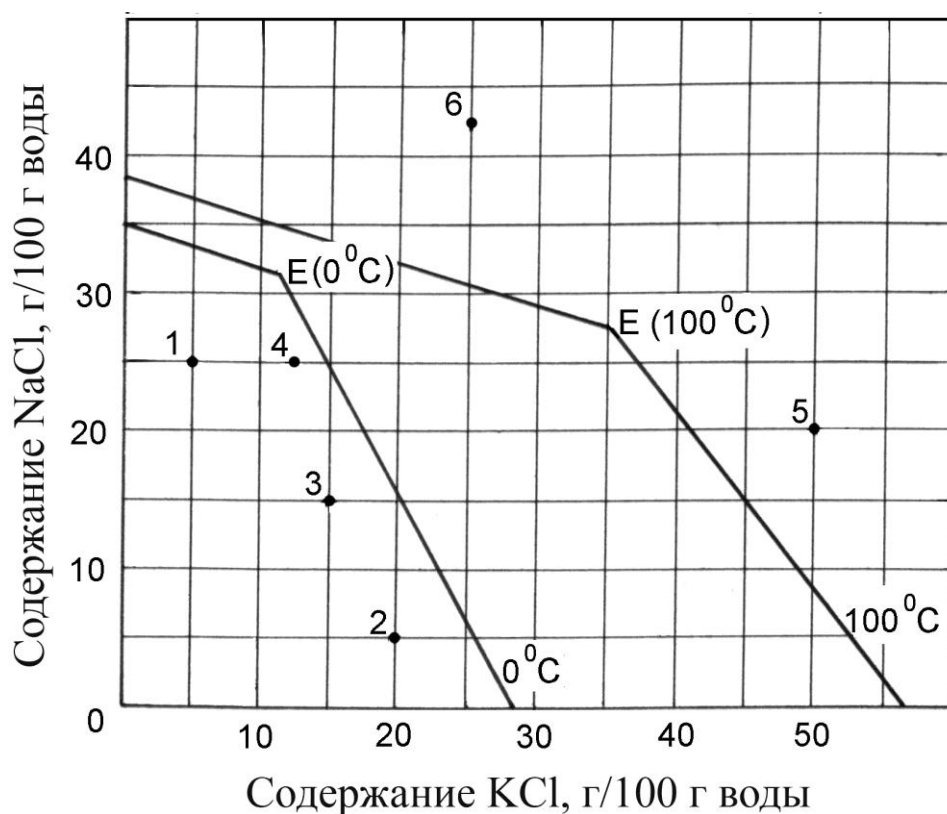


Рис. 103. Влияние температуры на последовательность кристаллизации $NaCl$ и KCl из водных растворов

Таблица 5

Температура, $^{\circ}C$	Твердая фаза	Концентрация соли, г/100 г воды	
		KCl	K_2SO_4
0	KCl	28,20	-
0	K_2SO_4	-	7,23
0	$KCl + K_2SO_4$	27,88	1,21
100	KCl	56,20	-
100	K_2SO_4	-	23,44
100	$KCl + K_2SO_4$	54,43	2,83

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Древинг В.П., Калашников Я А.** Правило фаз. М. : МГУ, 1964. – 136 с.
- Элерс Э.** Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. М. : Мир, 1975. – 300 с.
- Аносов В. Я.** Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. Я. Фиалков. – М. : Наука, 1976. – 503 с.
- Афиногенов Ю. П.** Физико-химический анализ многокомпонентных систем : учеб. пособие для вузов / Ю. П. Афиногенов, Е. Г. Гончаров, Г. В. Семенова, В. П. Зломанов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Изд-во МФТИ, 2006. – 332 с.
- Липин А. Б.** Фазовые диаграммы: сборник задач / А. Б. Липин. – СПб. : Изд-во СПбГГИ, 1999. – 117 с.
- Осинцев О. Е.** Диаграммы состояния двойных и тройных систем. Фазовые равновесия в сплавах : учеб. пособие / О. Е. Осинцев. – М. : Машиностроение, 2009. – 352 с.
- Callister William D.** Materials science and engineering : an introduction / William D. Callister, Jr. – 7th ed. John Wiley & Sons, Inc., 2007. – 975 p.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Основные понятия и определения.....	4
2. Однокомпонентные системы	6
Задачи.....	9
3. Двухкомпонентные системы	13
3.1. Неконденсированные системы.....	14
Задачи.....	23
3.2. Конденсированные системы.....	28
3.2.1 Построение диаграмм	28
3.2.2 Типовые диаграммы состояния конденсированных систем	32
3.2.3 Чтение диаграмм состояния конденсированных систем	42
Задачи.....	44
3.2.4 Построение диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем по заданной характеристике компонентов.....	58
Задачи.....	62
4. Трехкомпонентные конденсированные системы.....	67
Задачи.....	80
5. Закономерности структурообразования в конденсированных системах.....	85
5.1. Микроструктура материала в равновесных условиях.....	86
5.2. Микроструктура материала в неравновесных условиях...	87
5.3. Микроструктура сплавов, компоненты которых образуют эвтектики.....	90
6. Трехкомпонентные водно-солевые системы.	94
Задачи.....	101
Библиографический список.....	106