

Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут  
Хімічних технологій та інженерії



## Фізична хімія

### Лекція 10

# Діаграми стану двохкомпонентних систем. Тверді розчини

Харків 2022

# ЗМІСТ

1. Термічний аналіз двокомпонентних систем
2. Побудова діаграми стану двокомпонентної системи за кривими охолодження.
3. Системи з евтектикою
4. Системи з конгруентно плавкою хімічною сполукою
5. Системи з інконгруентно-плавкою хімічною сполукою
6. Системи з твердими розчинами
7. Системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому та твердому станах
8. Діаграми стану з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані.
9. Діаграми стану 3-компонентних конденсованих систем

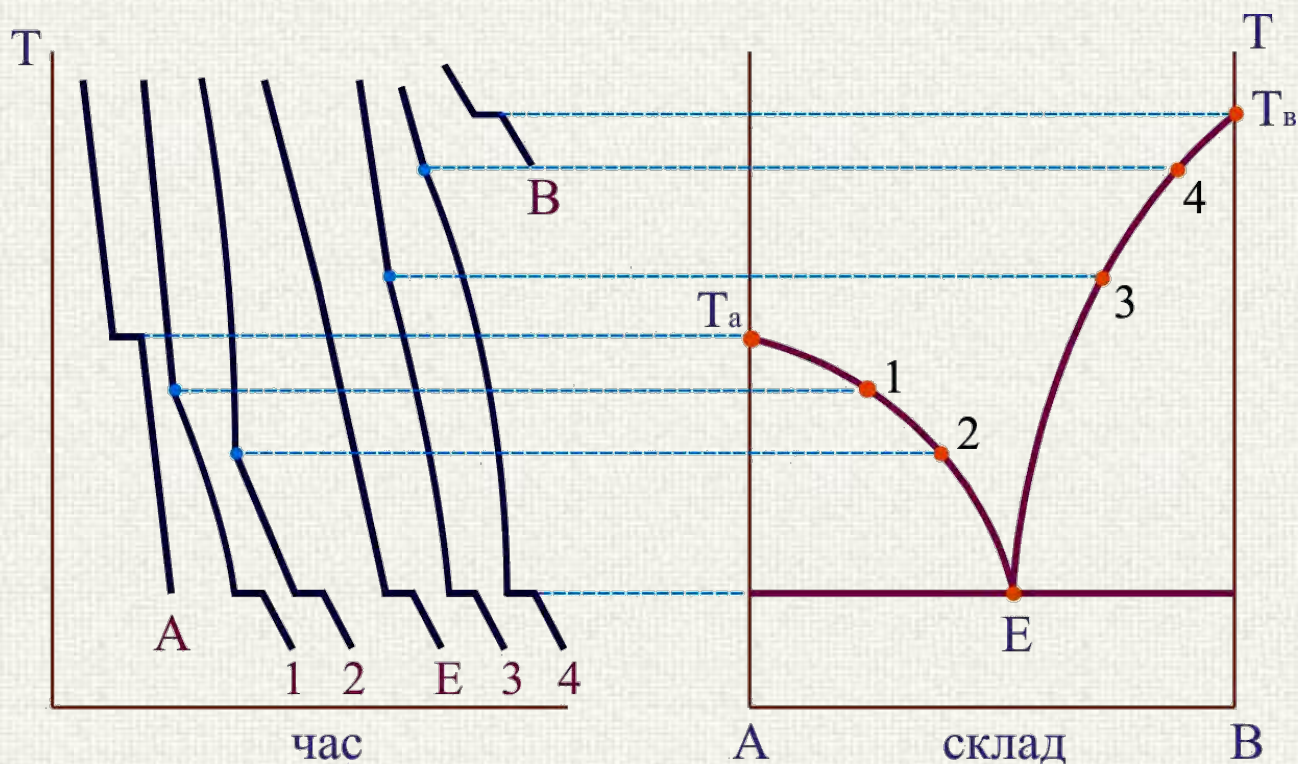
# **Термічний аналіз ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ**

# Двокомпонентні системи: фізико-хімічний аналіз

- Властивості двокомпонентних систем можна описати трьома незалежними змінними, наприклад,  $P$ ,  $T$  і  $X_1$ . Мольна частка іншого компонента  $X_2$  залежна, оскільки  $X_1 + X_2 = 1$ , тому стан двокомпонентної системи графічно зображується у тривимірному просторі.
- Вивчення двокомпонентних систем, що утворюють декілька фаз, здійснюють за допомогою фізико-хімічного аналізу, тобто встановленні залежностей між фізичними властивостями хімічної рівноважної системи й чинниками, що визначають рівновагу. Властивості, що вивчаються, : теплові, електричні, оптичні, механічні тощо.
- Найпоширенішим методом фізико-хімічного аналізу є термічний аналіз, що полягає у визначенні температури, при якій у рівноважній системі змінюється кількість фаз.

# Побудова діаграми стану за допомогою термічного аналізу.

- Принцип побудови діаграми стану шляхом термічного аналізу - за допомогою кривих охолодження розплавів або розчинів різного складу.



Побудова діаграми стану двохкомпонентної системи  
за кривими охолодження

# Діаграми стану найпростіших ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

- До основних діаграм стану двокомпонентних систем із конденсованими фазами належать наступні **6 типів діаграм** рівноваги компонентів **A** та **B**:
  - 1. Компоненти необмежено розчиняються в рідкому стані, а в твердому не утворюють а ні розчинів, а ні хімічних сполук;
  - 2. Компоненти необмежено розчиняються один в одному як в рідкому, так і твердому стані і не утворюють між собою хімічних сполук;
  - 3. Компоненти мають обмежену розчинність в твердому стані;
  - 4. Компоненти утворюють міцні хімічні сполуки, стійкі аж до температури плавлення;
  - 5. Компоненти утворюють нестійку хімічну сполуку, яка розкладається нижче за температуру плавлення;
  - 6. Компоненти неповністю змішуються в рідкому стані.

# Діаграми стану найпростіших двокомпонентних систем

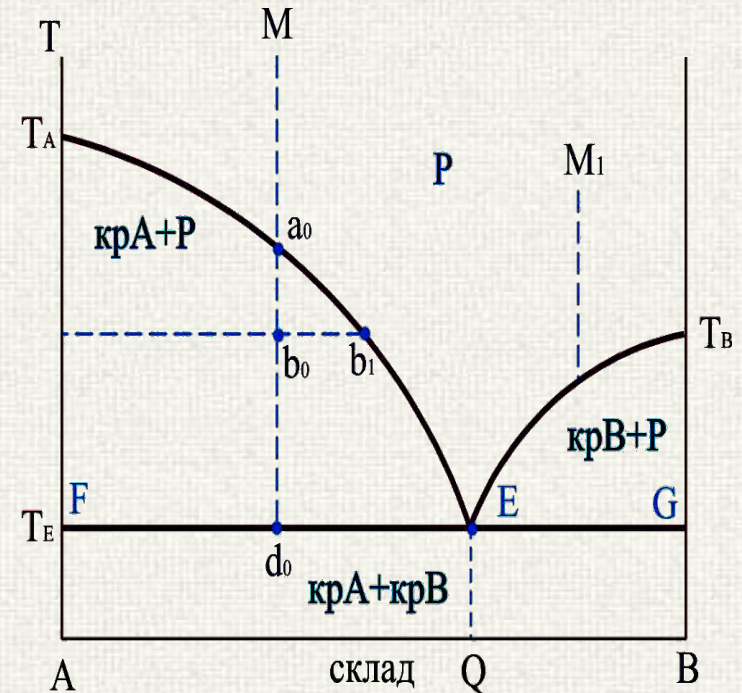
- До основних типів діаграм стану двокомпонентних систем із конденсованими фазами належать діаграми:
  - з евтектикою,
  - з конґруентно плавкими хімічними сполуками,
  - з інконґруентно плавкими хімічними сполуками,
  - з обмеженою розчинністю у твердій та рідкій фазах.
  - з необмеженою розчинністю у твердій та рідкій фазах.
- Із правила фаз випливає, що для двокомпонентної системи з конденсованими фазами при постійному тиску кількість ступенів свободи дорівнює  $C = 3 - \Phi$ . При цьому кількість рівноважних фаз не може бути більше трьох (при  $C=0$ ), а кількість ступенів свободи не може бути більше двох (при  $\Phi = 1$ ).

# **Системи з евтектикою**



# Системи з евтектикою: визначення

- Температури плавлення чистих компонентів А і В позначені точками  $T_A$  і  $T_B$ . Крива  $T_AET_B$ , що показує залежність температури кристалізації (плавлення) від складу розплаву, називається **лінією ліквідусу**.
- Точка Е показує температуру та склад розплаву, що перебуває в рівновазі одночасно з кристалами речовин А і В. Вона називається **точка евтектики**. Суміш кристалів А і В, що одночасно випадає при температурі  $T_E$ , називається **твердою евтектикою**. Остання складається з двох твердих фаз (кристалів А і В).
- Лінія FEG називається **лінією солідусу**. Нижче цієї лінії розміщена гетерогенна область кристалів А і В. На самій лінії солідусу система складається з трьох фаз – кристалів А і В та розплаву складу Q.
- Вище лінії ліквідусу міститься область розплаву, нижче лінії солідусу – суміш кристалів А і В. Точки всередині трикутників TAEF і TBEG відповідають гетерогенним системам, що складаються із розплаву і кристалів А або із розплаву і кристалів В відповідно.

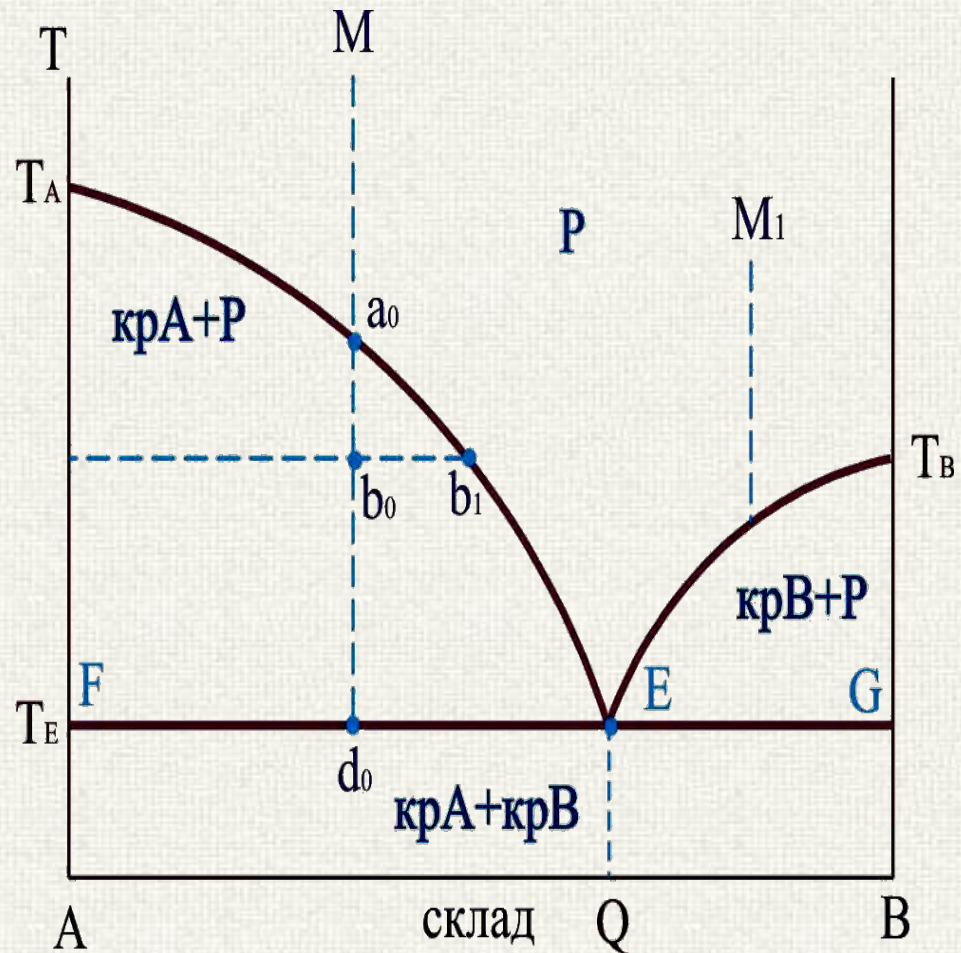


Діаграма стану системи з евтектикою

# Системи з евтектикою (I)

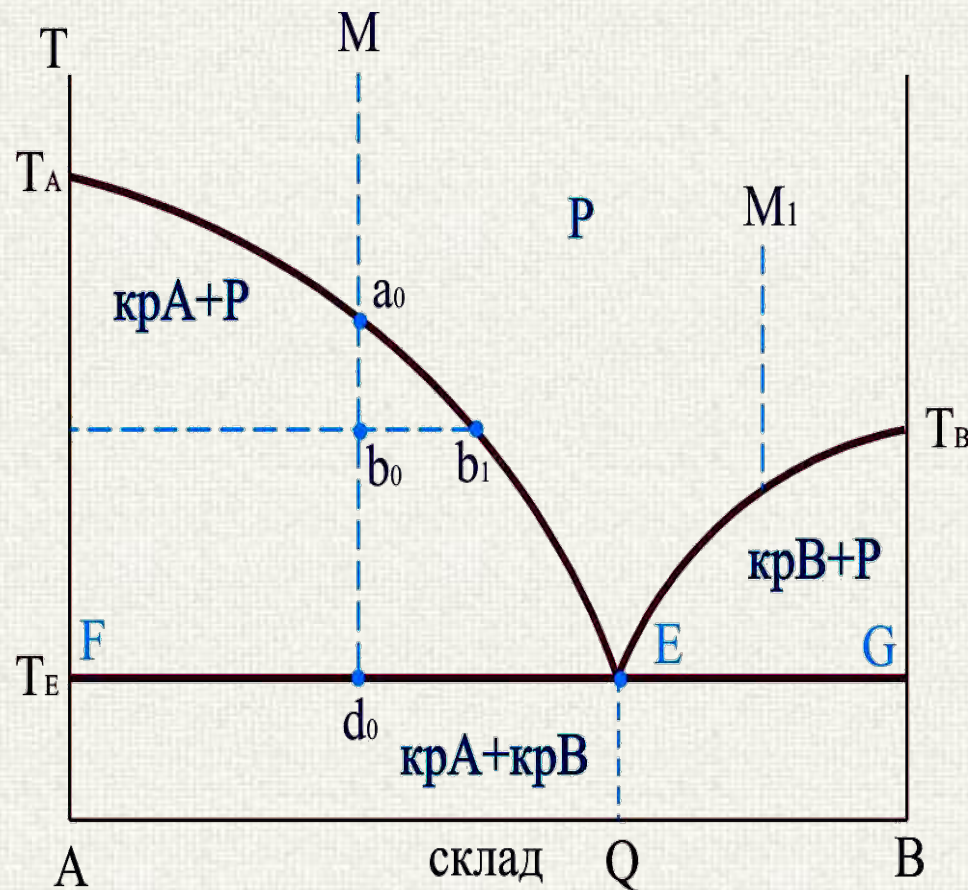
- Розглянемо процес охолодження розплаву, що заданий фігуративною точкою  $M$ . У цій точці маємо біваріантну систему ( $\Phi = 1$ ,  $C = 3 - 1 = 2$ ), тобто можна змінювати довільно і температуру, і склад системи, а все одно система залишиться однофазною.

- Зі зниженням температури до точки  $a_0$  починається випадіння перших кристалів речовини  $A$ . При цьому система стає двофазною та моноваріантною ( $C = 3 - 2 = 1$ ). Це означає, що можна змінювати тільки один параметр (температуру або склад) так, щоб система залишалась двофазною. Зі зниженням температури, наприклад, склад розплаву буде змінюватися за кривою  $TAE$ .



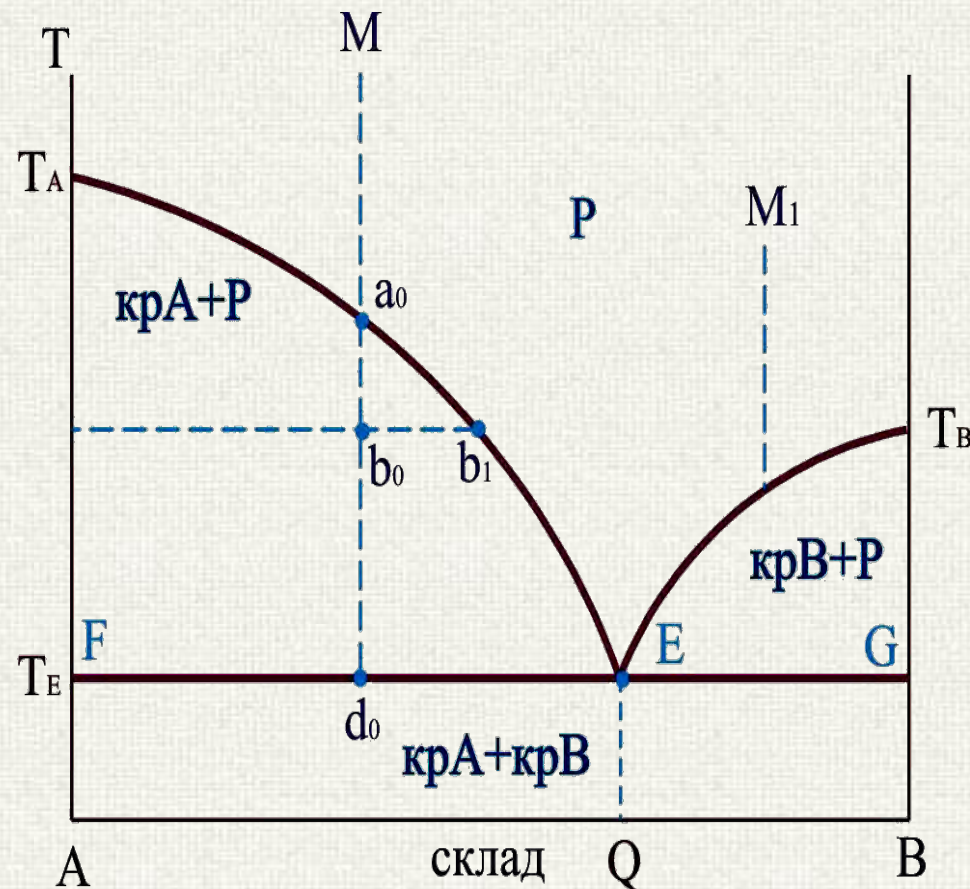
## Системи з евтектикою (II)

- Якщо систему охолодити до температури, що відповідає точці  $v_0$ , то в результаті виділення із розплаву деякої кількості кристалів речовини А розплав збагатиться компонентом В. Хоча у цій точці система залишається двофазною моноваріантною, склад розплаву визначається точкою  $v_1$ .
- При температурі, що відповідає точці  $d_0$ , із розплаву починають виділятися кристали компонента В і система стає трьохфазною, інваріантною. Значення  $C = 0$  показує, що три дані фази (розплав та кристали компонентів А і В) можуть перебувати в рівновазі тільки за визначених умов, коли температура дорівнює евтектичній температурі  $T_E$ , а розплав має евтектичний склад Q (точка E). Ані температуру, ані склад розплаву не можна змінювати довільно, не змінюючи кількості фаз.



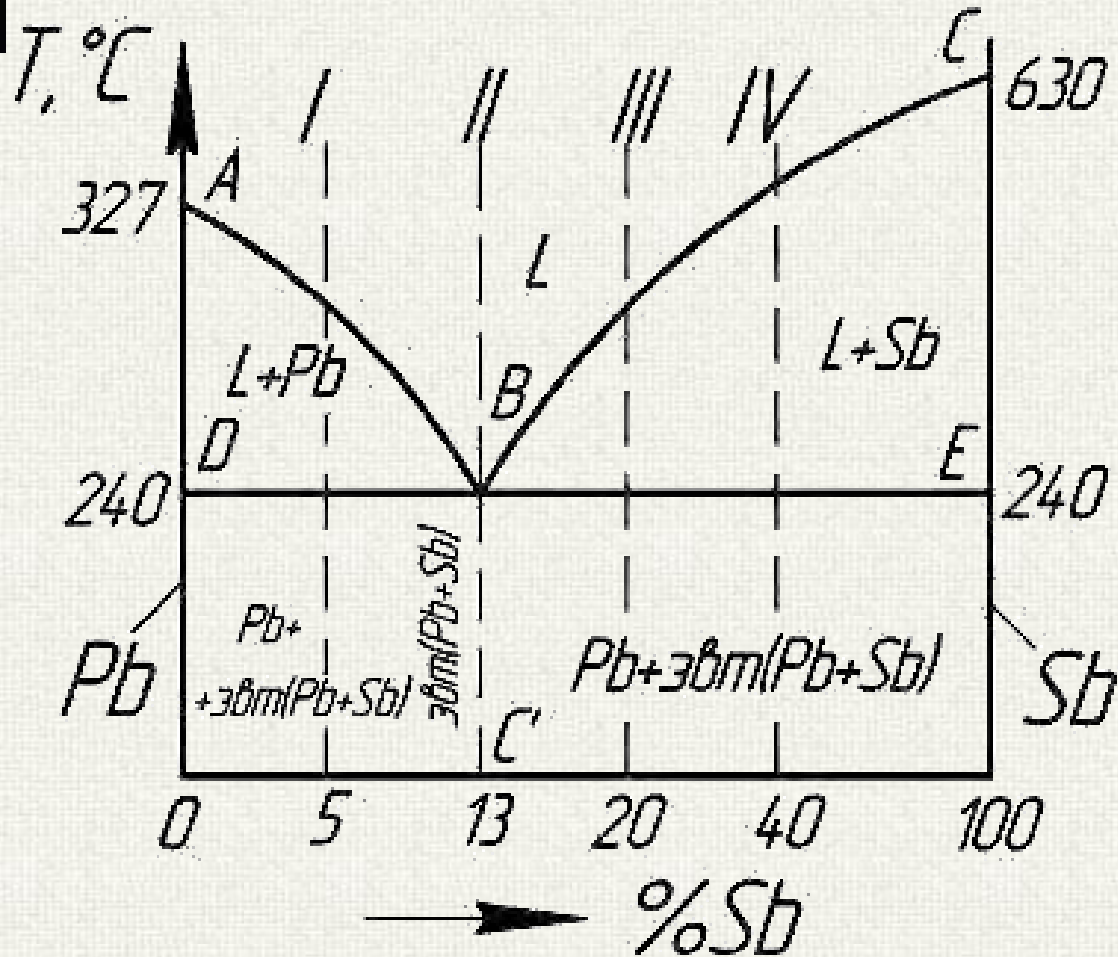
## Системи з евтектикою (III)

- Процес кристалізації в точці  $d_0$  при температурі  $T_E$  завершується повним застиганням рідкого розплаву. В системі залишаються дві тверді фази (кристали А і В) і кількість ступенів свободи дорівнює  $C = 3 - 2 = 1$ . Це означає, що температура може змінюватися довільно, оскільки склад фаз уже не є змінним.
- Якщо охолоджувати розплав, заданий фігуративною точкою  $M_1$ , то на відміну від описаних процесів при досягненні лінії ліквідусу почнуть викристалізовуватися кристали компонента В.





# Система свинець-стибій



# Система хром-лютецій

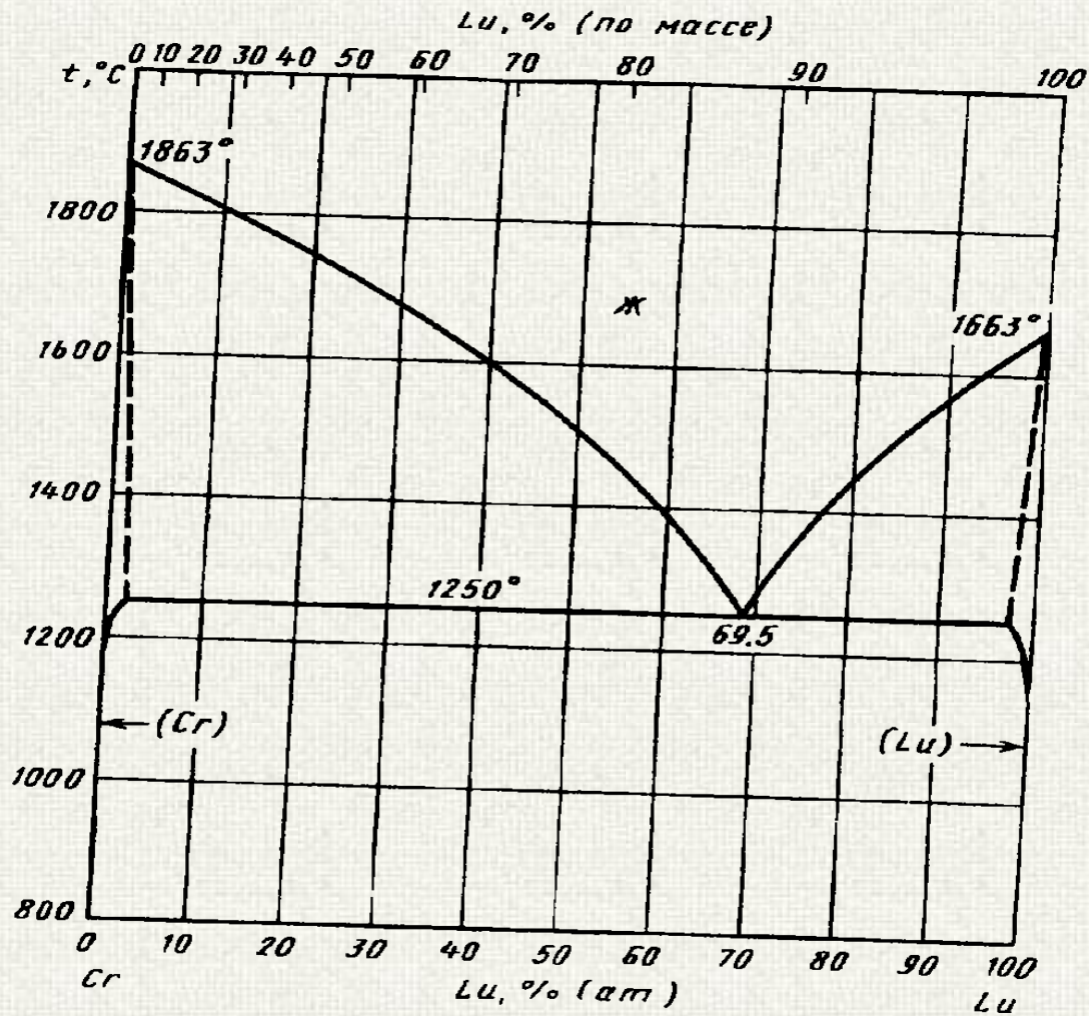


Хром:  $t_{пл}$  - 1863 °C



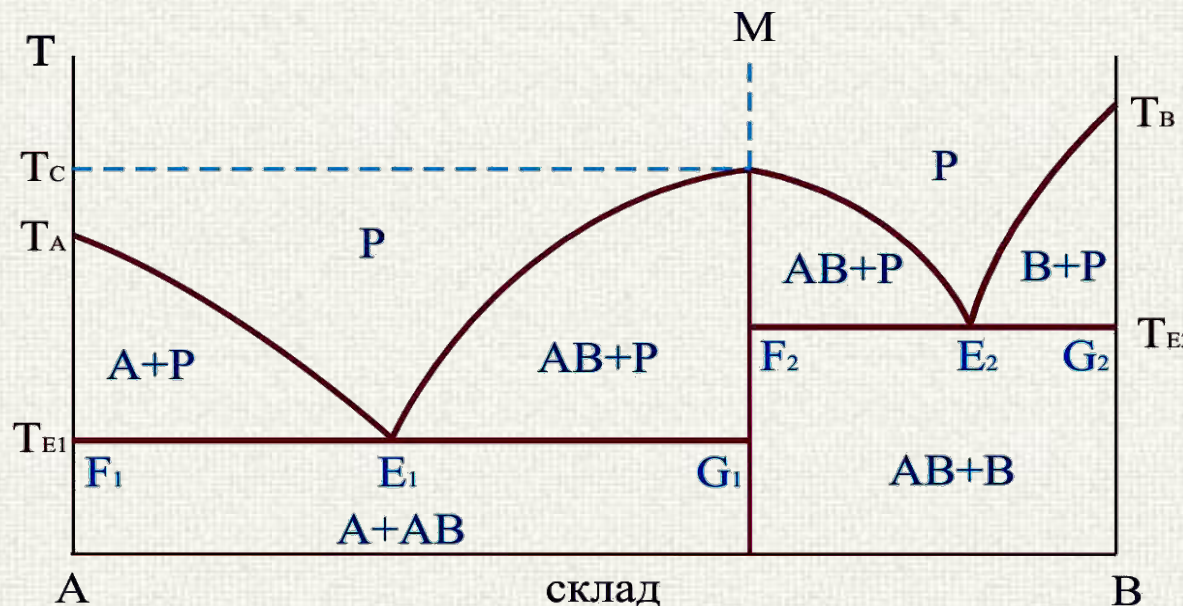
Лютецій :  $t_{пл}$  - 1663 °C

# Система хром-лютецій



# Системи з конгруентно плавкою хімічною сполукою

При застиганні із розплаву кристалізуються хімічні сполуки, а система, як правило, залишається двокомпонентною. Ці сполуки можуть бути достатньо стійкими і плавляться як окрема речовина - тобто **конгруентно**. Компоненти А і В утворюють хімічну сполуку АВ. Цьому складу відповідає максимум на лінії ліквідусу. Діаграма розбивається на дві діаграми з евтектикою, тобто маємо дві різні діаграми: А – АВ і АВ – В. При охолодженні розплаву, що заданий фігуративної точкою М і відповідає складу конгруентно-плавкої хімічної сполуки АВ, кількість незалежних компонентів дорівнює одиниці, оскільки система може бути утворена із однієї хімічної сполуки АВ. При температурі  $T_C$  із розплаву випадають кристали АВ і кількість ступенів свободи дорівнює  $C = 1 - 2 + 1 = 0$ , тобто система інваріантна і кристалізується при постійній температурі.

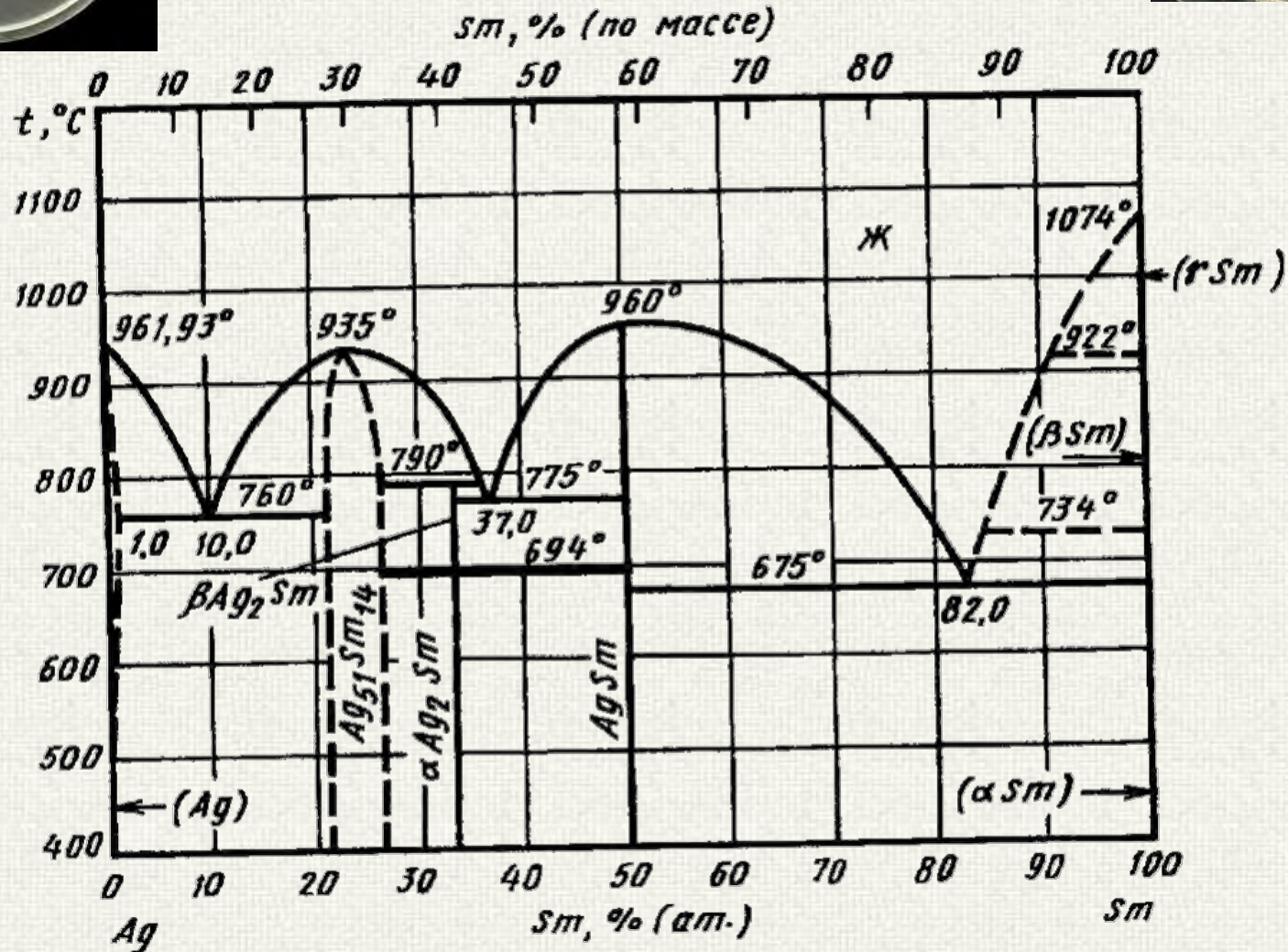


Діаграма стану системи з конгруентноплавкою хімічною сполукою





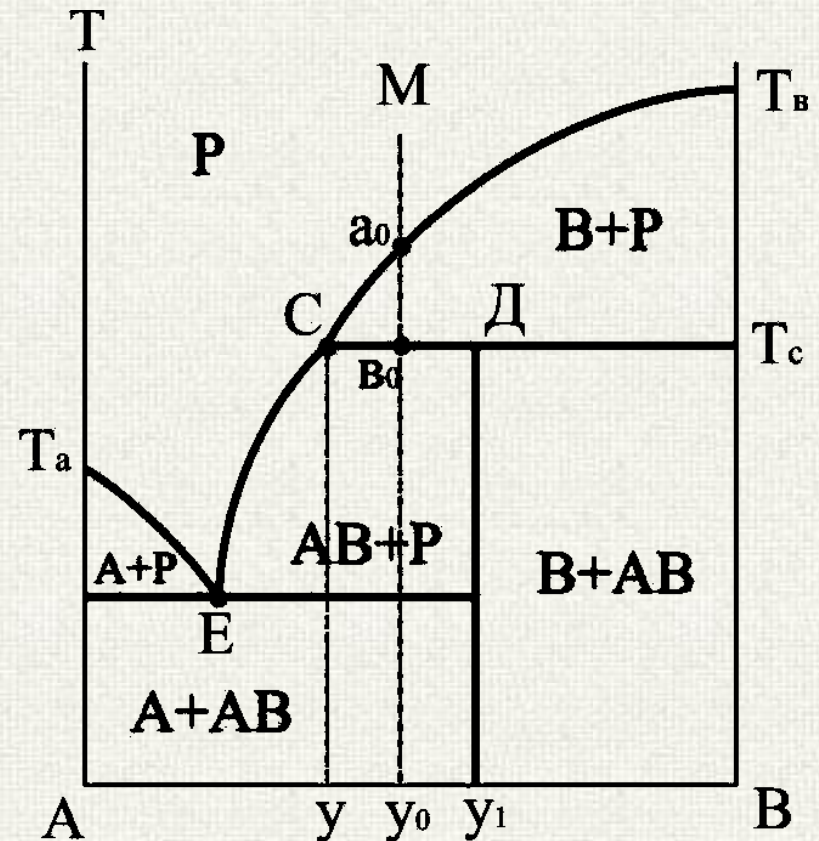
# Система срібло - самарій



# Системи з інконгруентно-плавкою хімічною сполукою

Компоненти А і В можуть утворювати сполуку АВ, що плавиться **інконгруентно, тобто із розкладанням** - ця хімічна сполука АВ стійка тільки при температурі нижче  $T_c$ . При охолодженні розплаву складу М у точці  $a_0$ , що розташована на лінії ліквідусу, почнеться виділення із розплаву кристалів компонента В. У інтервалі температур між точками  $a_0$  і  $b_0$  система є двофазною і моноваріантною:

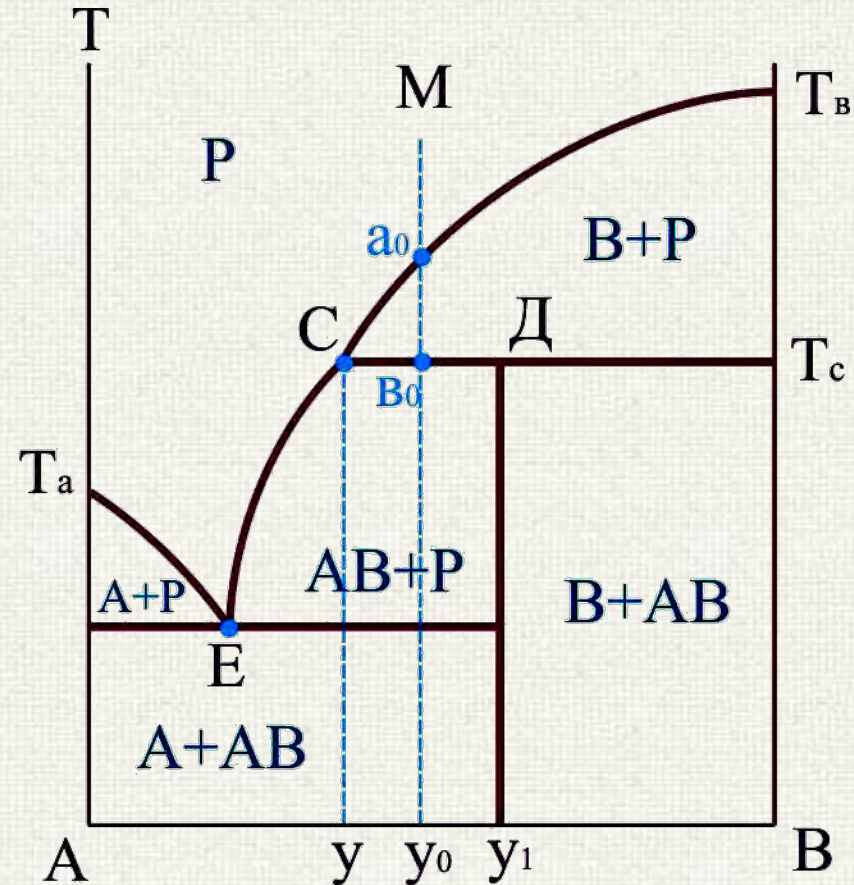
$$C=3-2=1.$$



Діаграма стану системи із сполукою, що плавиться інконгруентно

# Системи з інконгруентно-плавкою хімічною сполукою: аналіз діаграми

У точці  $v_0$  при температурі  $T_c$  починається і продовжується кристалізація сполуки АВ, склад якої відповідає точці  $Y_1$ , а в рівновазі перебувають три фази: розплав, кристали АВ і В. Кількість ступенів свободи дорівнює нулю:  $C=3-3=0$ , що свідчить про постійність температури  $T_c$ , складу розплаву (точка С) і складу хімічної сполуки  $Y_1$  (точка Д). Щоб склад розплаву не змінювався, одночасно із кристалізацією АВ кристали В, що випали раніше, повинні розчинятися, підтримуючи постійним вміст компонента В у розплаві. Точка С – **точка перитектики**, у якій (так само, як і в евтектичній) у рівновазі перебувають розплав та дві тверді фази. Однак процеси при охолодженні трифазної системи істотно відрізняються. У евтектичній точці одночасно випадають дві тверді фази, а в перитектичній – одна тверда фаза випадає, а інша розчиняється.



# Системи з інконгруентно-плавкою хімічною сполукою: аналіз діаграми

■ Процес охолодження в точці  $v_0$  закінчується розчиненням усіх кристалів В, що випали раніше. Залишається двофазна система, що складається із розплаву і кристалів АВ. Кількість ступенів свободи  $C = 3 - 2 = 1$ . При охолодженні двофазної системи з розплаву випадають кристали АВ. При цьому кожній температурі відповідає визначений склад розплаву (крива СЕ). Подальше охолодження розплаву описується діаграмою стану А – АВ з евтектикою.

