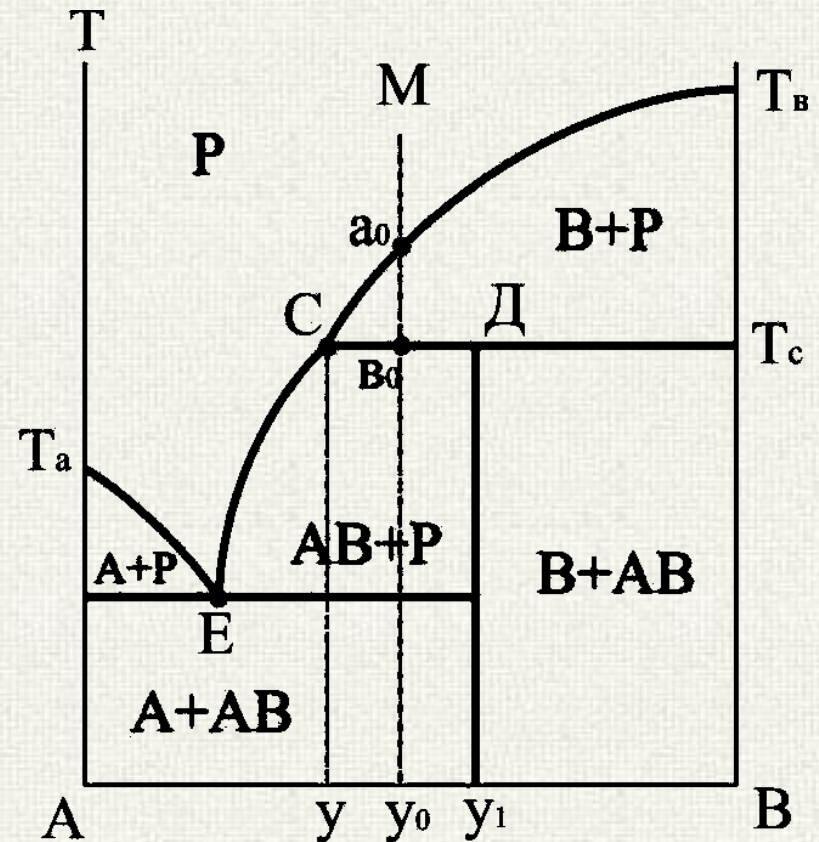


Системи з інконгруентно-плавкою хімічною сполукою

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:

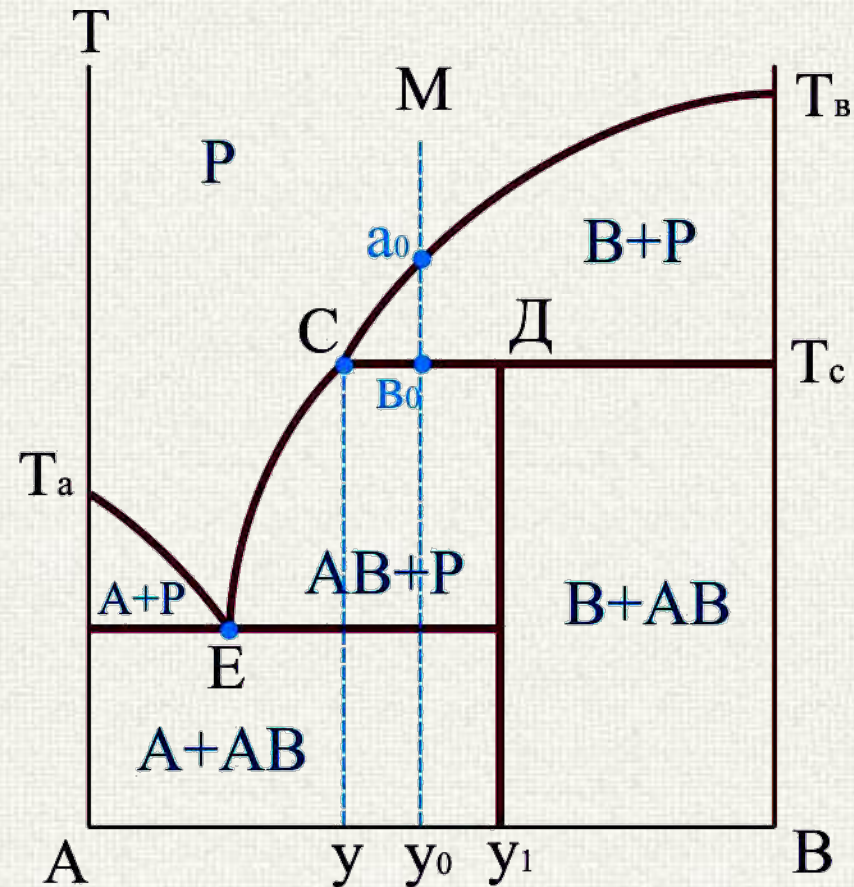
$$C=3-2=1.$$



Діаграма стану системи із сполукою, що плавиться інконгруентно

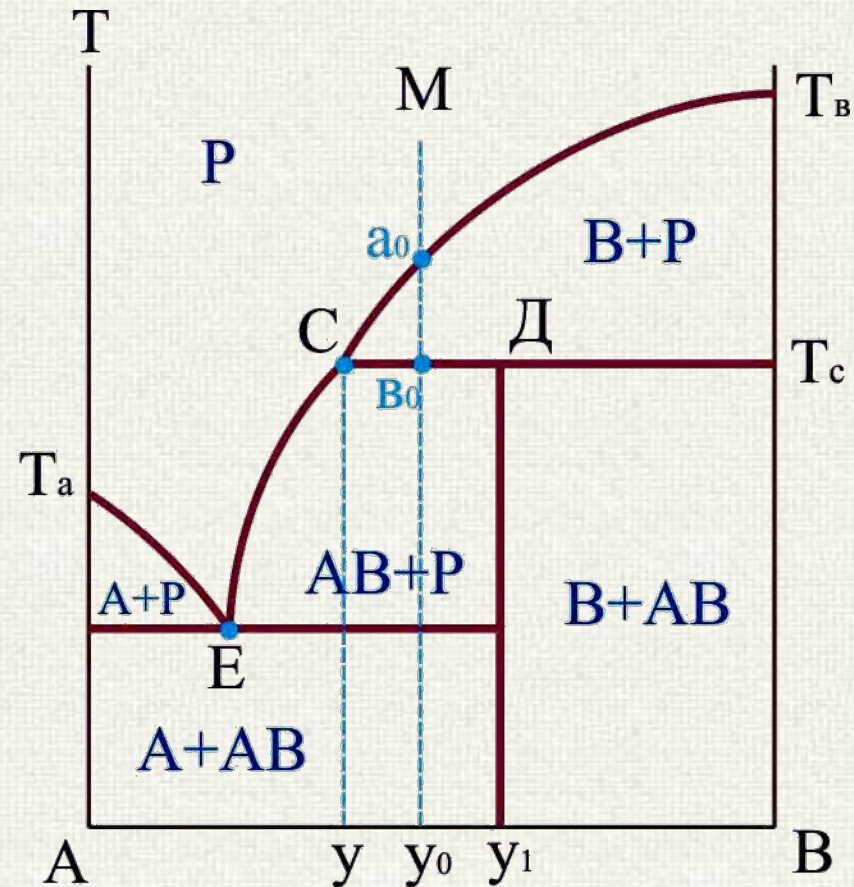
Системи з інконгруентно-плавкою хімічною сполукою: аналіз діаграми

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.

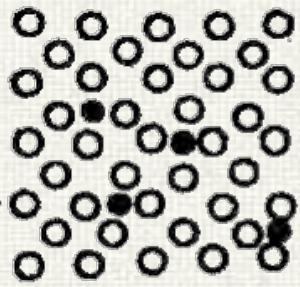


Системи з твердими розчинами

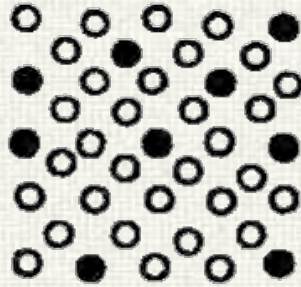
Визначення

- Розглянуті системи, в яких із розплаву, як правило, кристалізувалася тверда фаза визначеного складу: або чисті компоненти, або хімічні сполуки, не вичерпують всього розмаїття - часто з розплаву випадає **тверда фаза змінного складу – тверді розчини**. **Твердими розчинами** називають однорідні системи змінного складу, що складаються з двох і більше компонентів. Термін "тверді розчини" запропоновано Я. Вант-Гоффом в 1890.
- Тверді розчини можуть утворюватися двома шляхами: або атоми другого компонента містяться в міжвузлях кристалічної ґратки першого компонента, або можуть заміщати атоми першого компонента у вузлах кристалічної ґратки. Перший тип розчинів називають **твердими розчинами проникнення (впровадження)**, другий – **твердими розчинами заміщення**.
- Існує і третій тип твердих розчинів - **тверді розчини вирахування**, в кристалічних ґратках яких частина вузлів не зайнята атомами того або іншого сорту, тобто частина атомів якби видалена з кристалічної ґратки, і замість них в ґратці залишаються вакансії.

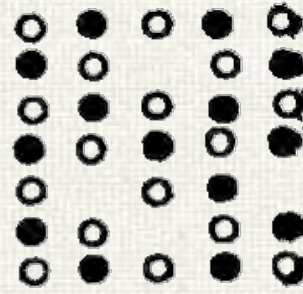
Системи з твердими розчинами



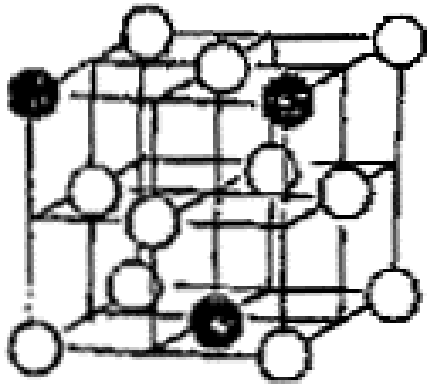
a



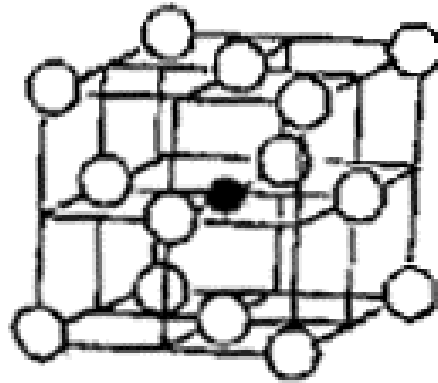
б



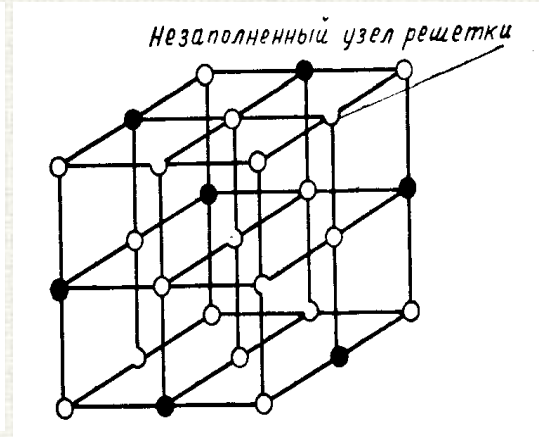
в



a



б



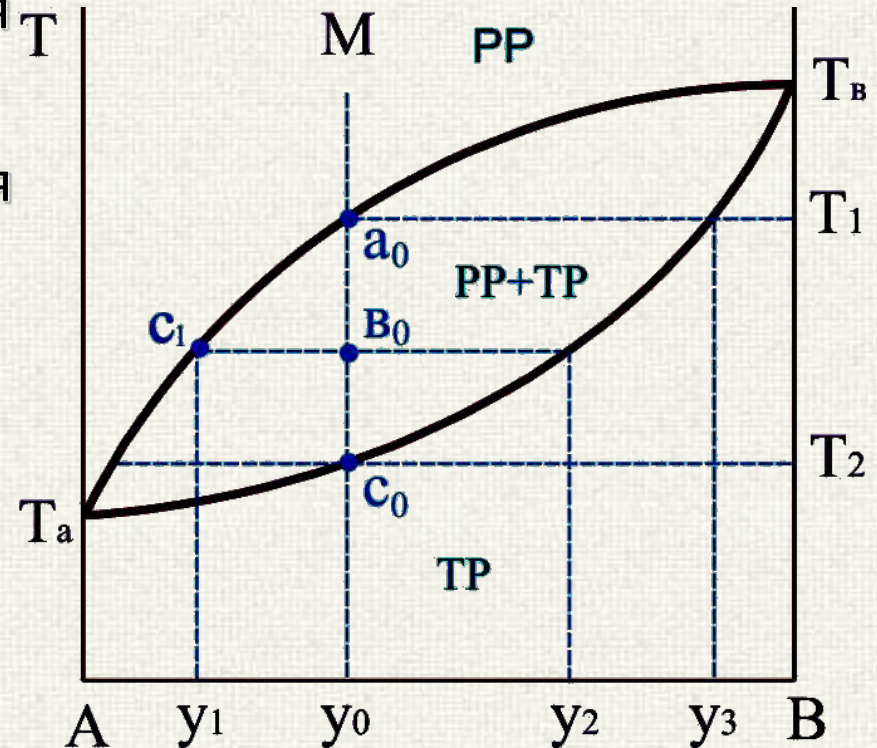
в

Кристалічні ґратки твердого розчину впровадження (а), заміщення (б) і вирахування (в) : \circ і \bullet - компоненти сплаву

Системи з необмеженою розчинністю

Системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому та твердому станах

- Нижче лінії солідусу $T_{Ac_0}T_B$ міститься область існування твердих розчинів. Вище лінії ліквідусу $T_{Ac_1}T_B$ міститься область рідких розчинів. Між лініями ліквідусу та солідусу - область рівноважного співіснування рідких та твердих розчинів.
- При охолодженні розплаву, що відповідає фігуративній точці M , система є біваріантною ($C=3-1=2$). При температурі T_1 у точці a_0 починається кристалізація твердого розчину і утворюється двофазна система, що складається із розплаву складу y_0 і твердого розчину складу y_3 .



Діаграма стану системи з необмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

Системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і твердому стані (II)

- В інтервалі температур $T_1 - T_2$ кількість ступенів свободи системи дорівнює одиниці й кожній температурі відповідають визначені склади рідкого та твердого розчинів. Наприклад, система складу y_0 у фігуративній точці v_0 складається із двох фаз: рідкого розчину складу y_1 і твердого розчину складу y_2 .
- Маса фаз, що перебувають у рівновазі, можна знайти за правилом важеля:

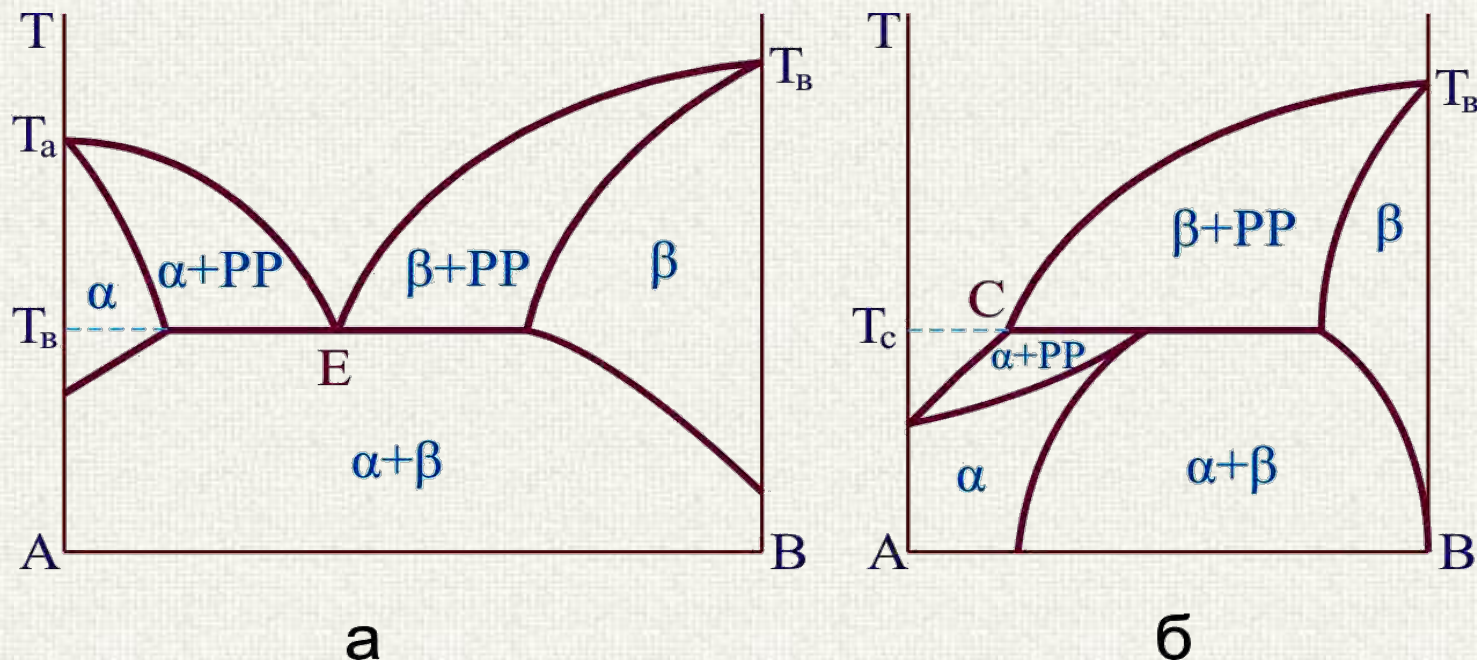
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1} \quad \text{і} \quad m_1 + m_2 = m_0,$$

де m_0 – вихідна маса системи; m_1 і m_2 – маси рідкого та твердого розчинів.

- Повне затвердіння розплаву відбудеться при температурі T_2 . При цьому склад y_0 твердого розчину (точка c_0) відповідає складу y_0 вихідного розплаву (точка a_0). Відзначимо, що на діаграмі немає ні однієї точки, де в рівновазі перебували б три фази і кількість ступенів свободи дорівнювала б нулю.

Системи з обмеженою розчинністю

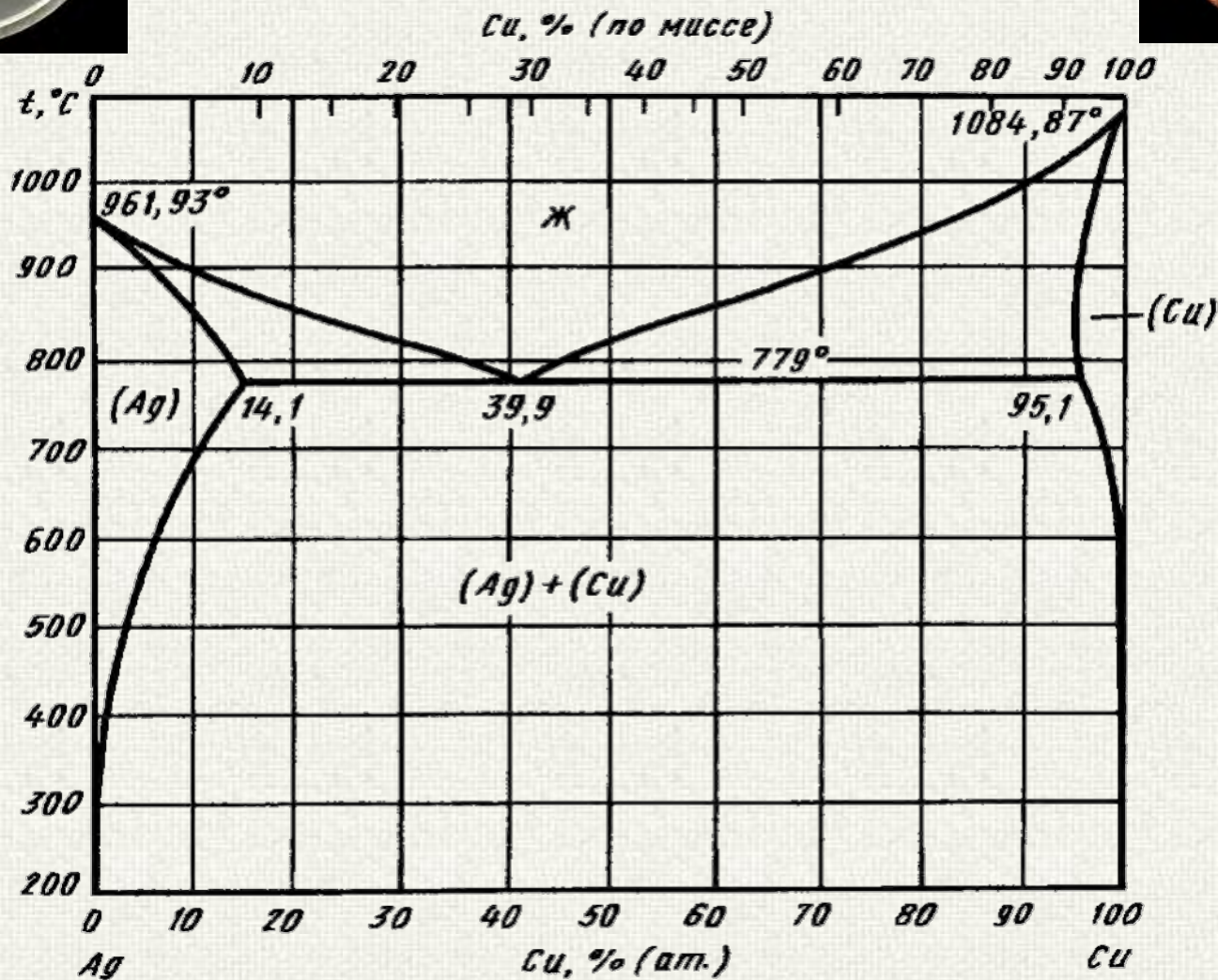
Діаграми стану з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані.



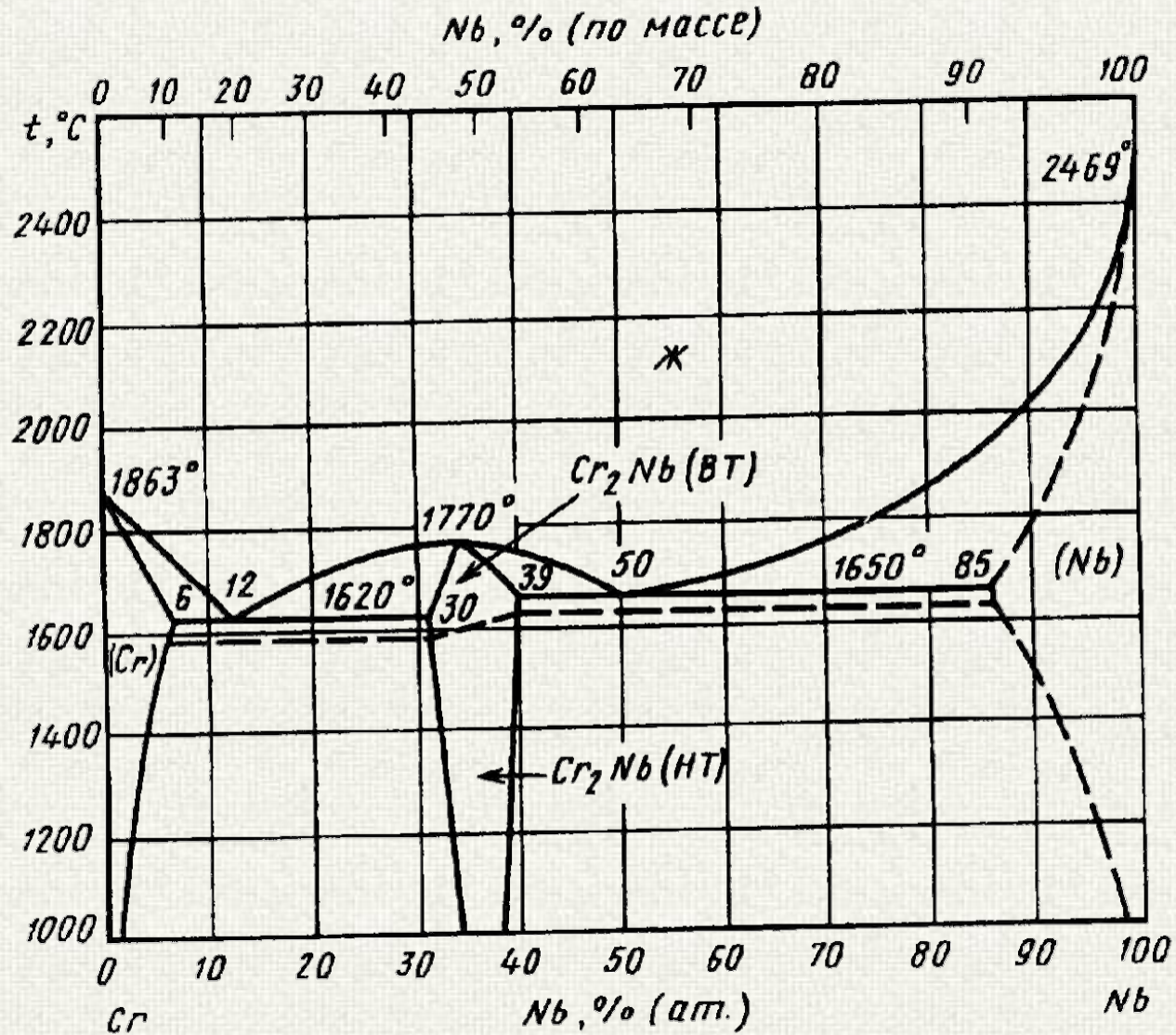
В обох випадках утворюються два типи твердих розчинів (α і β). У системі (а) тверді розчини α і β плавляться без розкладання, а у системі (б) твердий розчин існує лише при температурах, менших від T_C (різниця така сама, як і між системами з конгруентно та інконгруентно плавкими хімічними сполуками).



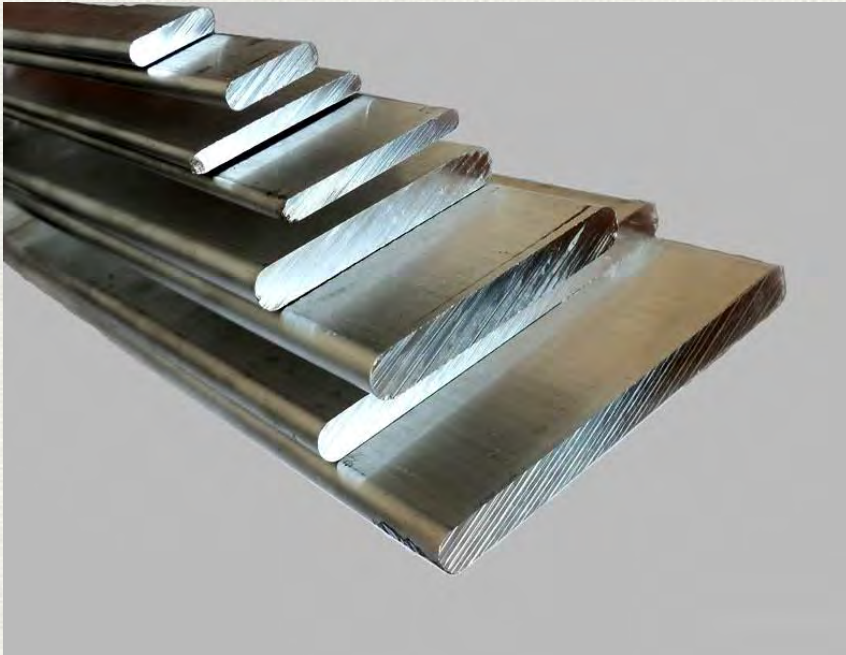
Система срібло - мідь



Система хром - ніобій



Залізо - молібден



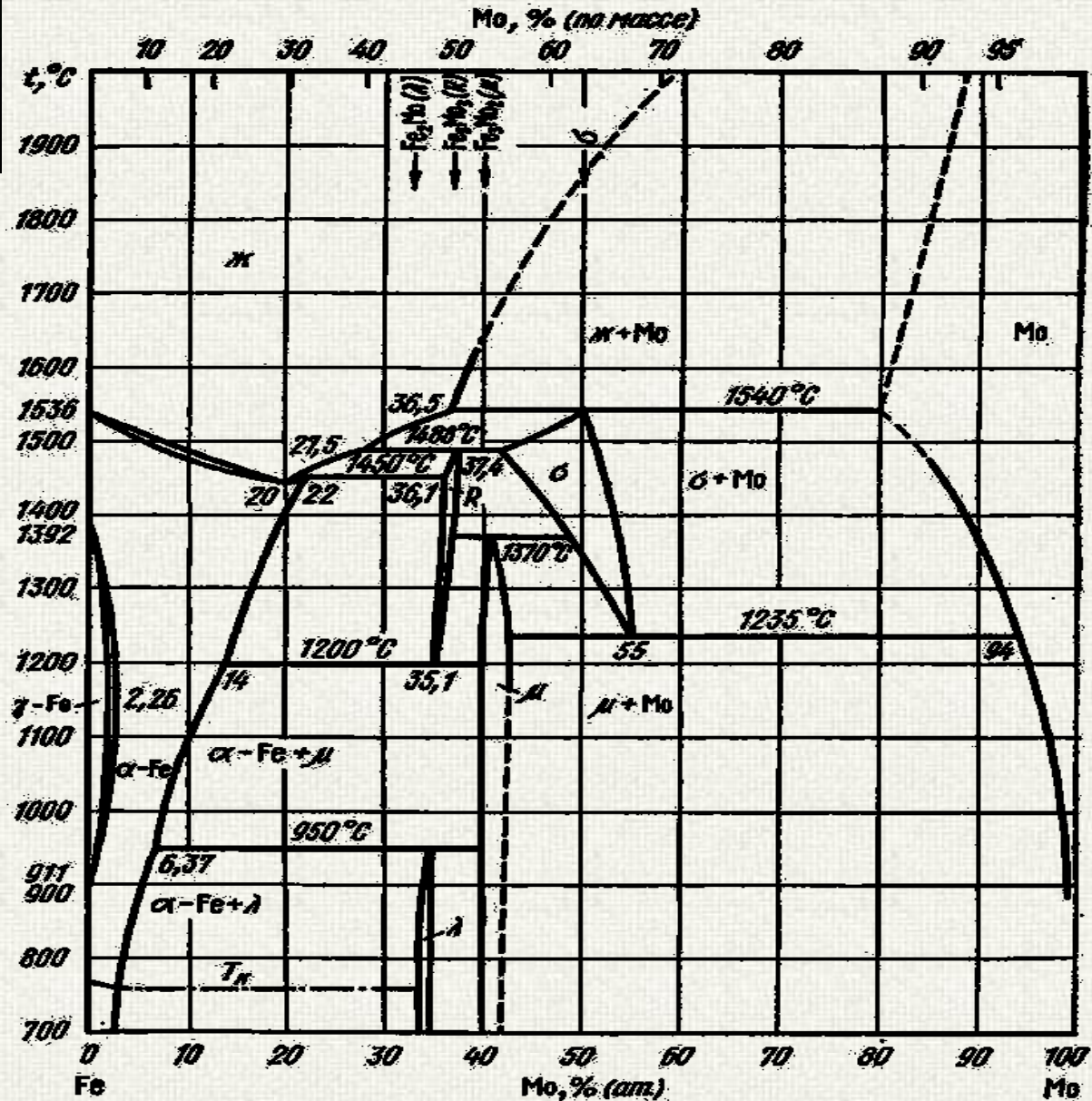
Залізо: $t_{пл}$ - 1536°C



Молібден : $t_{пл}$ - 2620°C

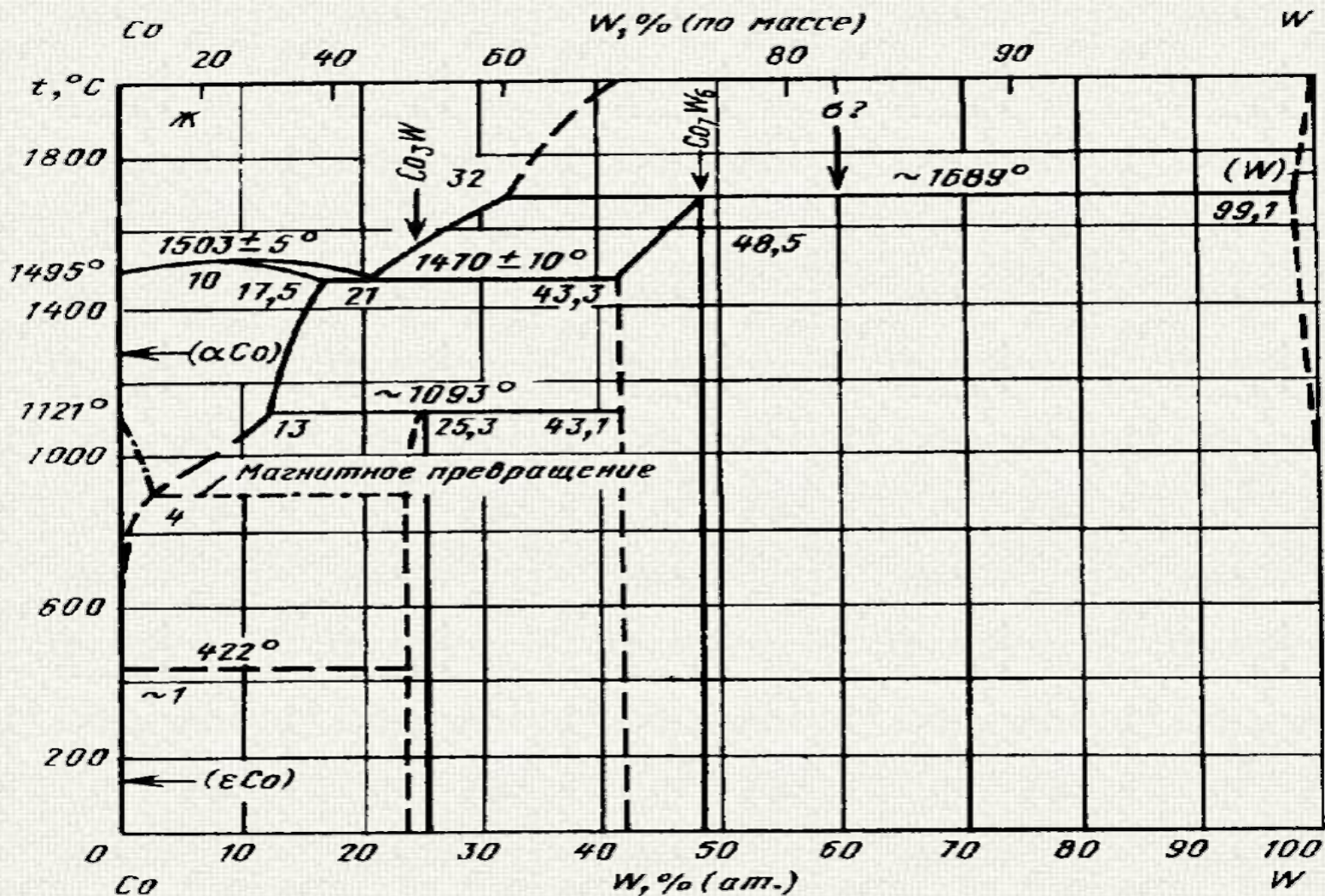


Залізо - молібден





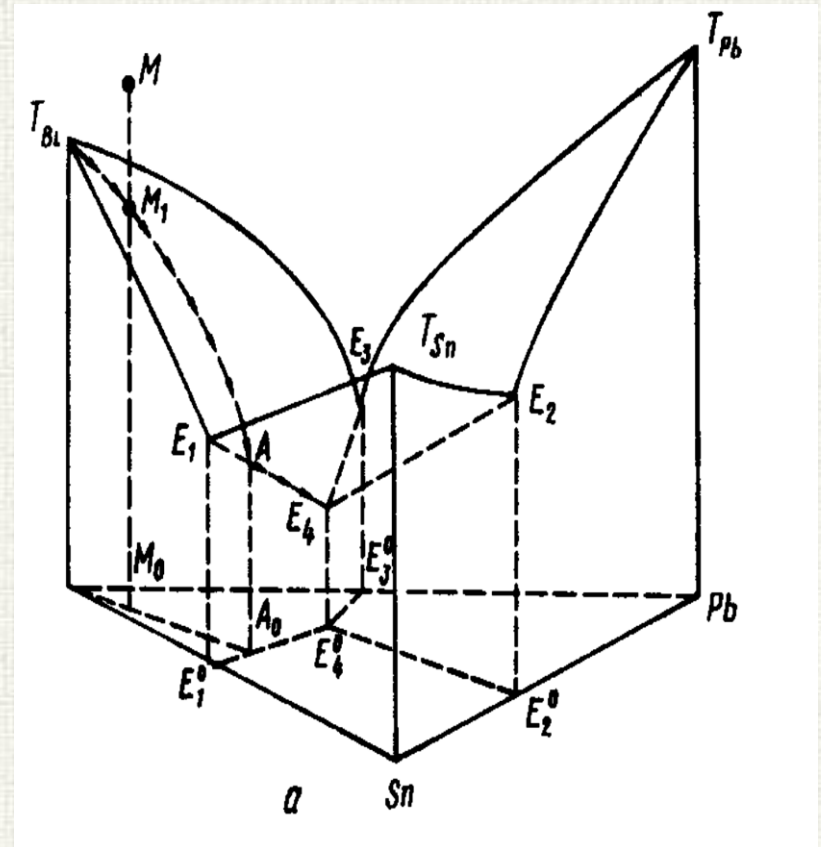
Система кобальт – вольфрам



3-х компонентні конденсовані системи

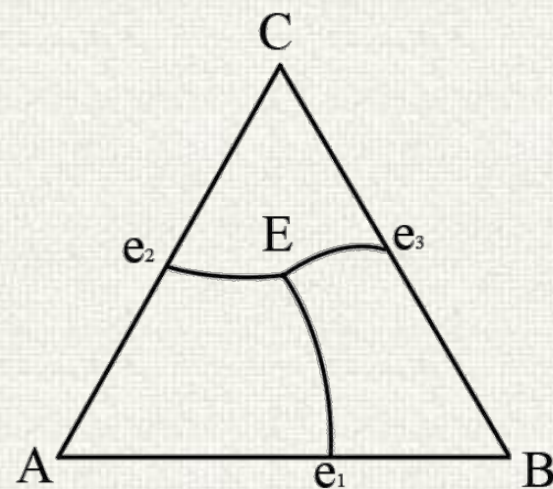
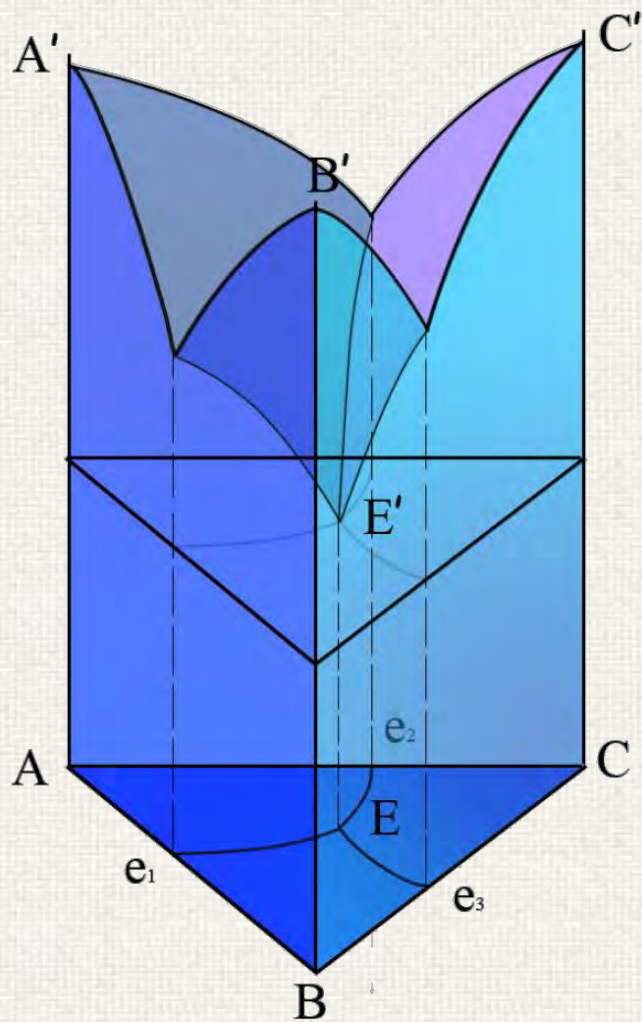
Діаграми стану 3-компонентних конденсованих систем

У трикомпонентній системі змінними величинами є тиск, температура і дві концентрації. Звичайно дослідження трикомпонентних конденсованих систем ведуть при постійному тиску. Залежність властивостей системи від трьох змінних надають у вигляді просторової діаграми, що являє собою тригранну прямокутну призму. Основою призми є рівнобічний трикутник, що характеризує склад потрійної системи, а висотою – температура. Вершини рівнобічного трикутника відповідають чистим речовинам А, В і С. Усі точки, розташовані усередині трикутника, відбивають склади трикомпонентних систем. Вміст кожного з компонентів у системі тим більше, чим ближче розташована точка до відповідної вершини.



Просторова діаграма стану системи
олово – вісмут – свинець

Діаграми стану 3-компонентних конденсованих систем



Basilica Sagrada Familia



Діаграми стану 3-компонентних конденсованих систем. Принципи побудови

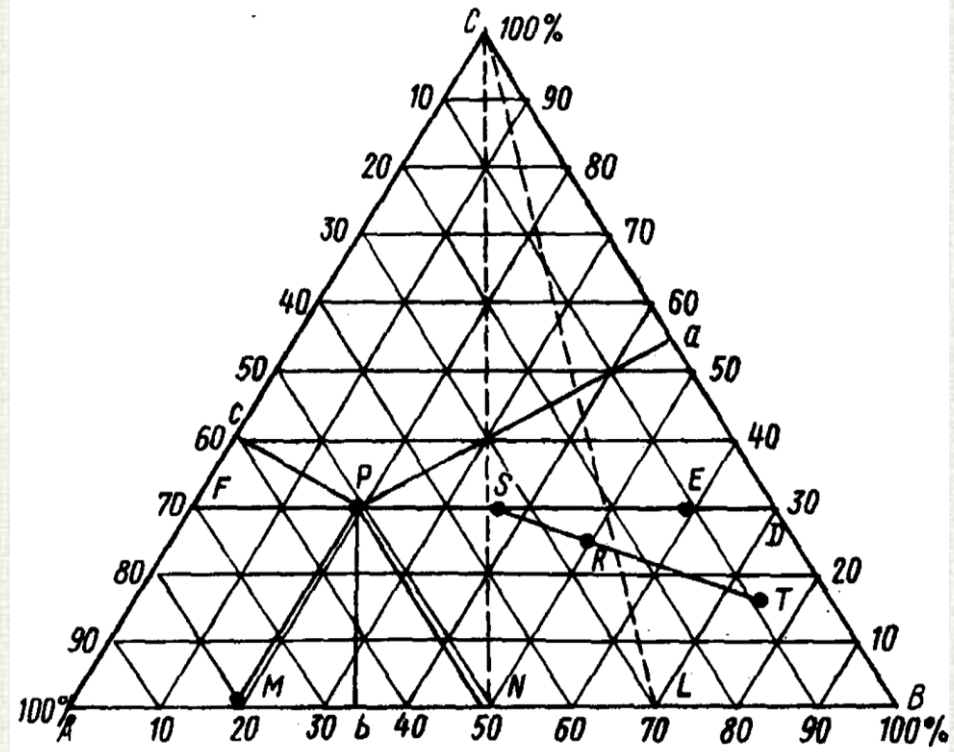
- Для визначення складу системи застосовують два основних способи - за допомогою трикутника концентрацій (**трикутник Гіббса-Розебома**).

Вершини відповідають чистим компонентам А, В і С.

- За **способом Гіббса** з даної точки на кожну зі сторін опускають перпендикуляри, сума довжин яких, опущених з будь-якої точки усередині рівнобічного трикутника на його сторони, є величиною сталою. Вона дорівнює висоті трикутника, яку приймають за 100% (мольних або масових).

Вмісту даного компонента відповідає довжина перпендикуляра, опущеного на сторону, протилежну відповідній вершині трикутника.

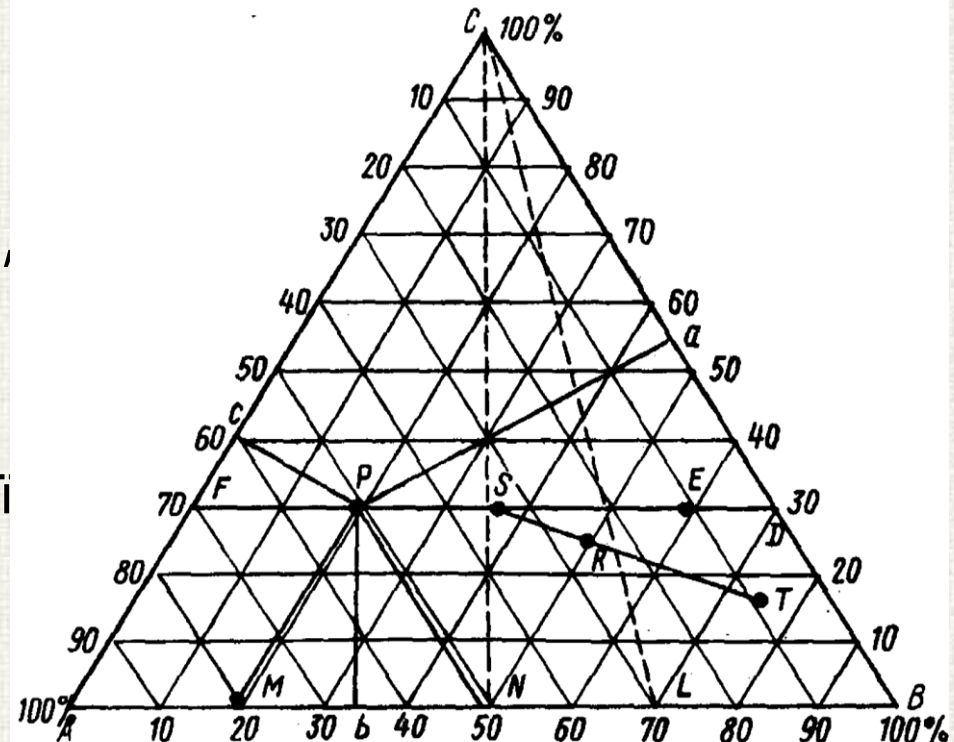
Наприклад, точка **Р** трикутника Гіббса відповідає складу: А 50%, В 20%, С 30%.



Рівнобічний трикутник концентрацій

Діаграми стану 3-компонентних конденсованих систем. Принципи побудови

■ За **способом Розебома** склад потрійної системи, представлений якоюсь точкою усередині трикутника концентрацій ABC, визначають по трьох відрізках на одній з його сторін. Для цього через дану точку проводять прямі, паралельні двом сторонам трикутника. При цьому третя сторона трикутника розбивається на три відрізки, по довжині яких судять про склад трикомпонентної системи в даній точці. Довжина сторони рівнобічного трикутника складає 100%. Наприклад, для точки **P** на відрізках **AM**, **MN** і **NB** на стороні **AB** дають відповідно вмісти компонентів **B**, **C** і **A**, які дорівнюють 20, 30 і 50 %.



Мікротвердість за Вікерсом гальванічних покриттів Co-Mo-W

