

ВВЕДЕНИЕ

При изучении свойств реальных гетерогенных систем широко используется метод, получивший название физико-химический анализ и основанный на графическом изображении зависимости между составом и свойствами системы с помощью диаграмм состояния. В большинстве случаев они строятся по экспериментальным данным (например, по кривым охлаждения) с применением специальной техники исследования и позволяют изучать до 140 различных 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 взаимную растворимость компонентов системы в различных агрегатных состояниях, наличие у них полиморфных превращений, состав и свойства химических соединений, образованных компонентами, температуру и давление всех фазовых превращений в системах заданного состава, изменение состава и относительного количества находящихся в равновесии фаз при изменении температуры или давления, выбрать состав наиболее легкоплавкой или тугоплавкой системы и т.д.

Наглядность и высокая информативность диаграмм состояния обусловили их широкое применение в прикладных науках: химической технологии, галургии, петрологии, минералогии, гидрогеологии, металлургии, металловедении.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Гетерогенной (неоднородной) называется термодинамическая система, состоящая из нескольких фаз, между которыми имеются видимые границы раздела. **Фаза** - это 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. **Индивидуальными** называются вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать самостоятельно. **Компонентами системы** называются индивидуальные вещества, наименьшего числа которых K достаточно для образования и выражения состава всех фаз данной системы. Число компонентов системы равно числу индивидуальных веществ за вычетом числа уравнений, связывающих их концентрации. По числу компонентов различают диаграммы состояния одно-, двух-, трех- и т.,д> компонентных систем.

Число степеней свободы системы F - это число независимых переменных (параметров), численные значения которых могут изменяться в определенных пределах без нарушения равновесия между данными фазами. Оно равно разности между числом независимых переменных и числом уравнений, их связывающих.

Между числом степеней свободы F , числом компонентов системы K и числом находящихся в равновесии в ней фаз Φ существует строго определенная связь, выраженная **правилом фаз Гиббса**: $F = K + \pi - \Phi$, где π - число внешних параметров состояния, которое обычно не превышает двух (температура и давление), а при постоянстве одного из этих параметров равно единице. Это выражение является наиболее общим и точным законом, определяющим условия равновесия в гетерогенной системе.

Правило фаз позволяет определить возможное число степеней свободы системы с заданным числом компонентов в зависимости от числа находящихся в равновесии фаз, а также вычислить максимальное число фаз, которое может находиться в равновесии в данной системе ($\Phi_{\text{max}} = K + \pi$) и

и соответствует безвариантному равновесию системы, при котором число степеней свободы $F = 0$ и, следовательно, все параметры состояния системы (состав всех фаз, температура и давление) имеют строго определенные фиксированные значения.

2. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ (УНАРНЫЕ) СИСТЕМЫ

Поскольку унарные системы отражают свойства одного вещества, простого или сложного, химический состав которого постоянен и на свойства которого влияют лишь внешние независимые переменные {температура T и давление P }, диаграммы состояния таких систем могут быть

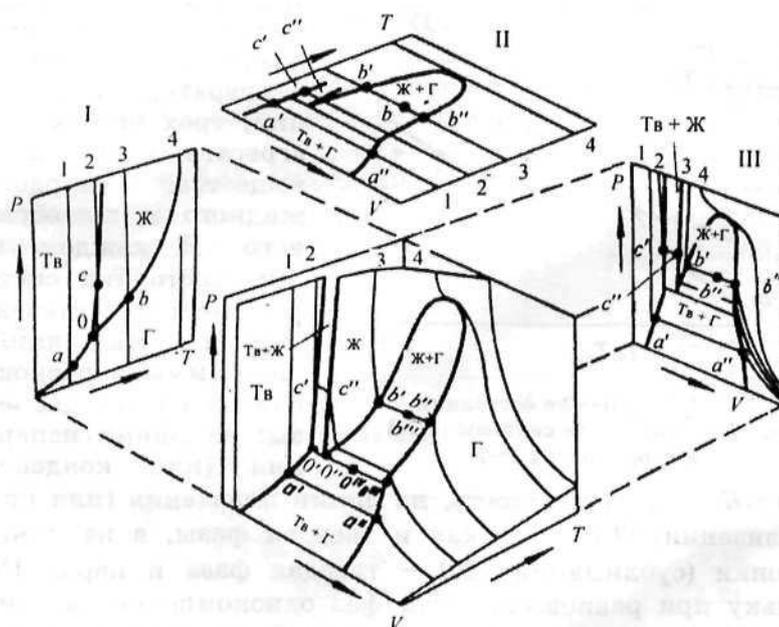


Рис.1. Проекция (I-III) пространственной диаграммы состояния однокомпонентной системы в координатах P , T и V
 Обозначения фаз: Тв - твердая; Ж - жидкость; Г - газ

изображены на плоскости в координатах $P-T$ или $P-V$, где V - объем. Максимальное число фаз, находящихся в равновесии в однокомпонентных системах, в соответствии с правилом фаз Гиббса $\Phi_{\text{max}} = K + \pi = 1 + 2 = 3$. Эти фазы могут сосуществовать лишь при строго фиксированных параметрах, поскольку система при этом не имеет степеней свободы.

На рис.1 в качестве примера изображена простейшая объемная диаграмма состояния однокомпонентной системы, например CO_2 , а также ее проекции в координатах $P-V$, $T-V$ и $P-T$. На практике чаще всего применяется последняя (рис.2).

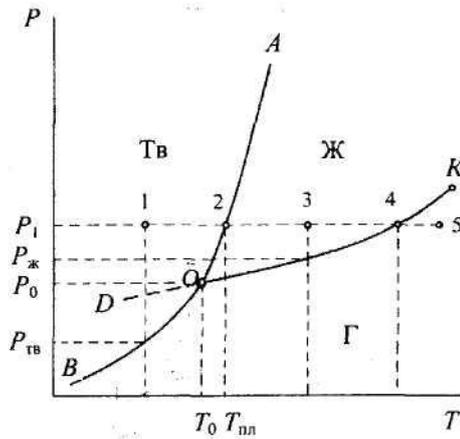


Рис.2. Диаграмма состояния однокомпонентной системы (CO_2) в координатах $P-T$

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, а 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. Как следует из уравнения Клаузиуса - Клапейрона

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

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

Точка O , в которой пересекаются три линии фазовых переходов (см. рис.2), называется тройной точкой, показывающей температуру T_0 и давление P_0 , при которых могут сосуществовать в безвариантном равновесии одновременно три фазы.

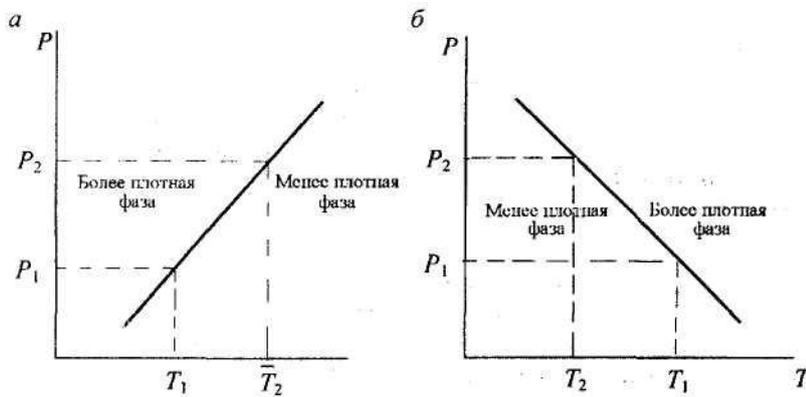


Рис.3. Зависимость наклона кривых фазовых переходов от соотношения плотностей фаз ρ

Пользуясь подобными диаграммами, можно проследить за всеми изменениями свойств системы при изменении параметров ее состояния. Например, на диаграмме (см. рис.2) видно, что при внешнем постоянном давлении P_i в точке 1 вещество находится в твердом состоянии, причем давление насыщенных паров над твердой фазой при заданной температуре равно $P_{тв}$. При нагревании вещества при заданном постоянном давлении фигуративная точка системы перемещается по горизонтальной прямой вправо, и в точке 2 происходит его плавление, причем температура при этом остается постоянной, так как по правилу фаз Гиббса число степеней свободы двух фаз $F = 1 + 1 - 2 = 0$ 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 P_i . При температуре, отвечающей точке 4, начинается и заканчивается ($F = 0$) кипение жидкости, после чего остается одна фаза - газ, система приобретает одну степень свободы, температура газа растет. Линия испарения OK на диаграмме обрывается в критической точке K , которой соответствуют критические параметры: критическое давление $P_{кр}$ и критическая температура $T_{кр}$.

При охлаждении пара при том же постоянном давлении P_i 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 показано продолжение OD (штриховая линия) линии OK , соответствующее давлению пара над переохлажденной жидкостью. При данных условиях эта фаза находится в неустойчивом, метастабильном состоянии и со временем или при внешних воздействиях (интенсивном перемешивании, введении небольшого количества кристаллов твердой фазы) переходит в со-

стояние устойчивое, в данном случае твердое. Подобные штриховые 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.

Различают два типа полиморфных превращений:

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

- монотропные, при которых самопроизвольный переход твердых фаз возможен лишь в одном направлении, а обратный переход осуществляется более сложным путем.

В случае изменения кристаллических модификаций компонента на линиях плавления и возгонки диаграммы

появляются изломы P , кбар

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, соответствующие безвариантному равновесию трех фаз.

ЗАДАЧИ 1-4. Обозначить поля на диаграмме состояния углерода (рис.4).

Задача 1. Указать, какая из модификаций углерода устойчива при низком давлении, а какая при высоком.

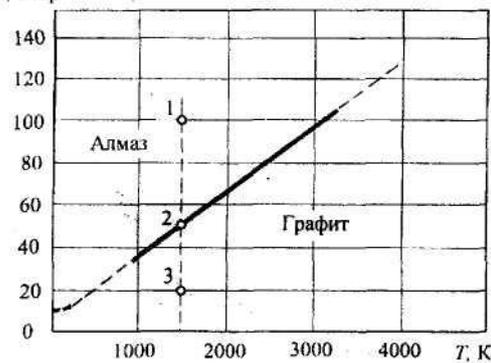


Рис.4. Диаграмма состояния углерода [9] (штриховая линия – теоретическая, сплошная – экспериментальная). 1 кбар = $1 \cdot 10^8$ Па

Задача 2. Определить, как влияет повышение давления на температуру превращения графита в алмаз.

Задача 3. Назвать модификацию углерода, имеющую большую плотность.

Задача 4. Объяснить, почему при снижении давления до атмосферного алмаз не превращается в графит.

ЗАДАЧИ 5-8. Перечертить диаграмму (рис.5), дать характеристику компонента.

Задача 5. Определить, сколько точек безвариантных равновесий на диаграмме состояния углерода имеется в области исследованных температур и давлений и каким фазам они соответствуют.

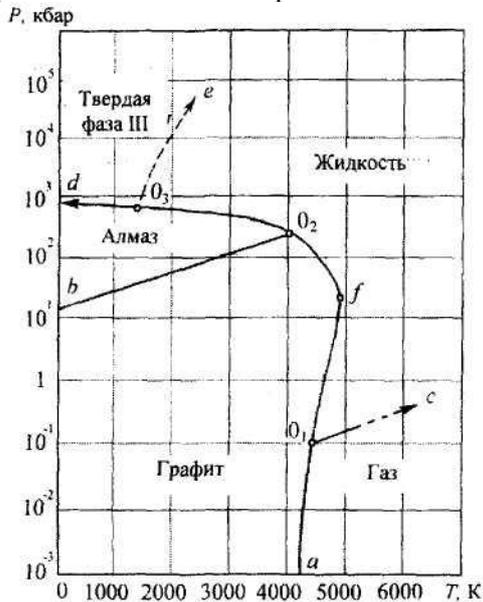


Рис.5. Диаграмма состояния углерода в широком интервале давлений и температур [9]

ласть исследованных температур и давлений и каким фазам они соответствуют.

Задача 6. Описать, пользуясь диаграммой, последовательность фазовых превращений, происходящих с графитом при повышении давления от 1 до 10^4 кбар.

Задача 7. Определить, как меняется соотношение между плотностью графита и жидкой фазы при повышении давления.

Задача 8. Назвать кристаллические модификации углерода, которые имеют меньшую плотность, чем жидкий углерод.

ЗАДАЧИ 9-11. Обозначить поля диаграммы (рис.6).

Задача 9. Назвать каждую из наклонных линий, определить, каким фазам они соответствуют и каково соотношение плотностей этих фаз. Какое число степеней

свободы имеет вода в полях диаграммы, на линиях и в тройной точке?

Задача 10. Определить, какие фазовые превращения будут происходить с водой, если охлаждать пар под давлением P_i или повышать давление водяного пара при температуре $0,0076^\circ\text{C}$.

Задача 11. Указать величину давления, ниже которого 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 >2)?

ЗАДАЧИ 12-14. Перечертить диаграмму состояния воды при высоких давлениях (рис.7), обозначить ее поля, тройные точки, определить, какие фазы находятся в равновесии на каждой линии диаграммы и в тройных точках.

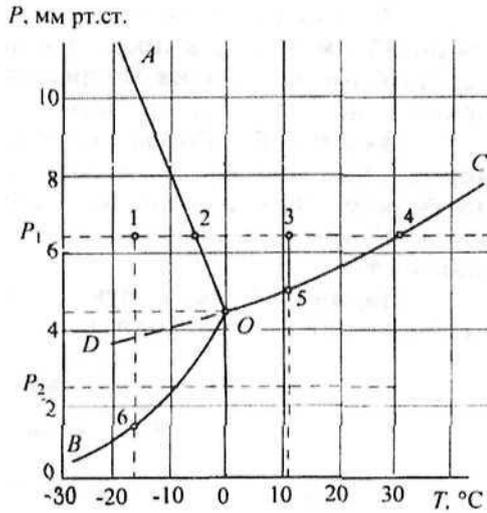


Рис.6. Диаграмма состояния воды при низком давлении [10]

$P_0 = 4,6 \text{ мм рт. ст.}, T_0 = 0,0076^\circ\text{C}$

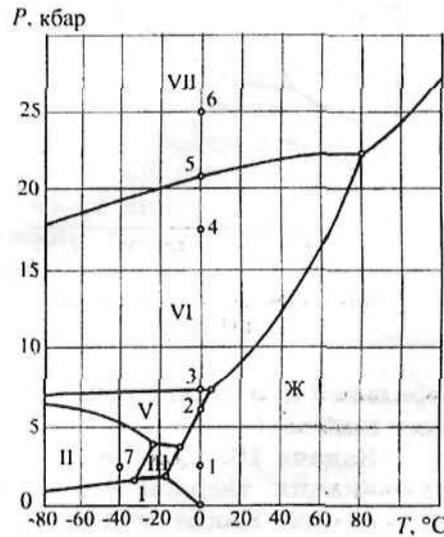


Рис.7. Диаграмма состояния воды при высоком давлении [9]

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

Задача 13. Доказать, что лед, образованный при нормальном атмосферном давлении, имеет меньшую плотность, чем жидкая вода. Какая из кристаллических модификаций льда тяжелее воды и какая имеет наибольшую плотность?

Задача 14. Описать последовательность фазовых превращений, происходящих: а) при сжатии обычного льда I при увеличении

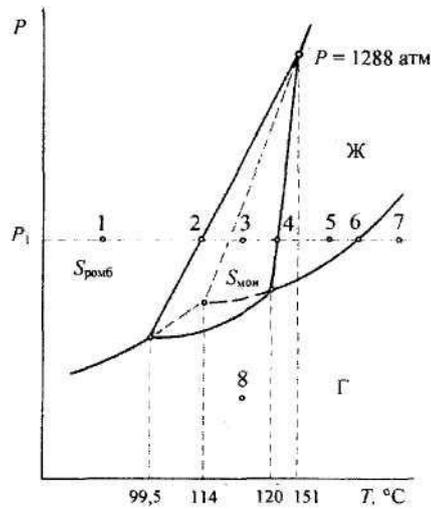


Рис.8. Диаграмма состояния серы [10]

б) при нагревании льда II от -80 до +25 °C под давлением 2,5 кбар.

ЗАДАЧИ 15, 16. Обозначить поля на диаграмме состояния серы (рис.8), назвать линии фазовых превращений, определить, какие фазы находятся в равновесии на этих линиях и в тройных точках диаграммы.

Задача 15. Определить, сколько кристаллических модификаций имеет сера, какая из них является стабильной при стандартных условиях. Какая модификация имеет

наибольшую плотность?

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

ЗАДАЧИ 17-19. На диаграмме состояния фосфора (рис.9) обозначить поля, линии фазовых переходов, тройные точки. Определить, какие состояния фосфора являются устойчивыми и какие метастабильными.

Задача 17. Определить, сколько кристаллических модификаций имеет фосфор, каким образом можно получить каждую из них. Привести пример монотропного полиморфного превращения фосфора.

Задача 18. Установить, в каком состоянии, жидком или твердом, фосфор имеет большую плотность. Обосновать ответ.

Задача 19. Указать, какие фазы находятся в безвариантных равновесиях.

ЗАДАЧИ 20-22. Обозначить поля диаграммы состояния SiO_2 (рис.10), дать характеристику системы, определить плотность каждой из твердых фаз, назвать каждую линию и объяснить ее физический смысл.

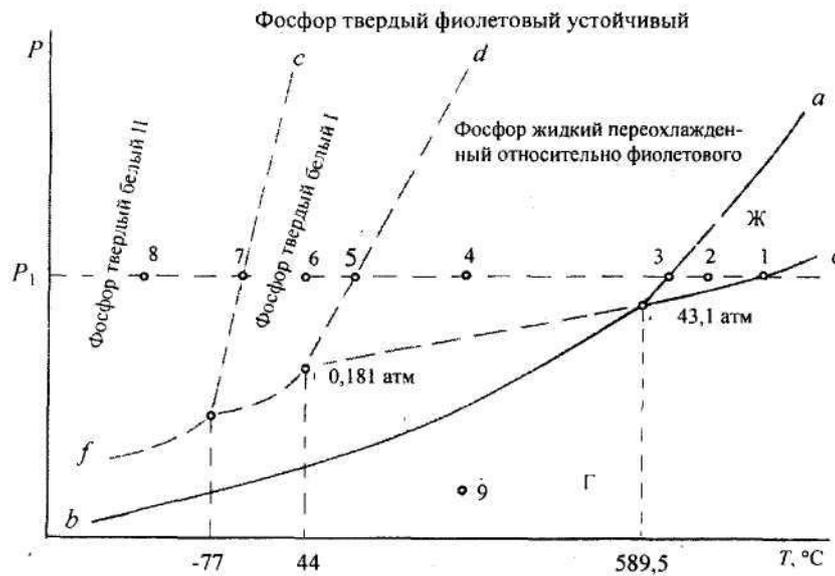


Рис.9. Диаграмма состояния фосфора [10]

Задача 20. Указать, сколько стабильных и метастабильных кристаллических модификаций имеет SiO_2 в пределах заданных параметров.

Задача 21. Назвать тройные точки, соответствующие устойчивым и неустойчивым безвариантным равновесиям, и фазы, сосуществующие в каждой из этих точек.

Задача 22. Описать последовательность фазовых переходов: а) при нагревании низкотемпературного Р-кварца при постоянном давлении P_j 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_i .

ЗАДАЧИ 23-25. Перечертить диаграмму состояния SiO_2 в широком диапазоне температур и давлений

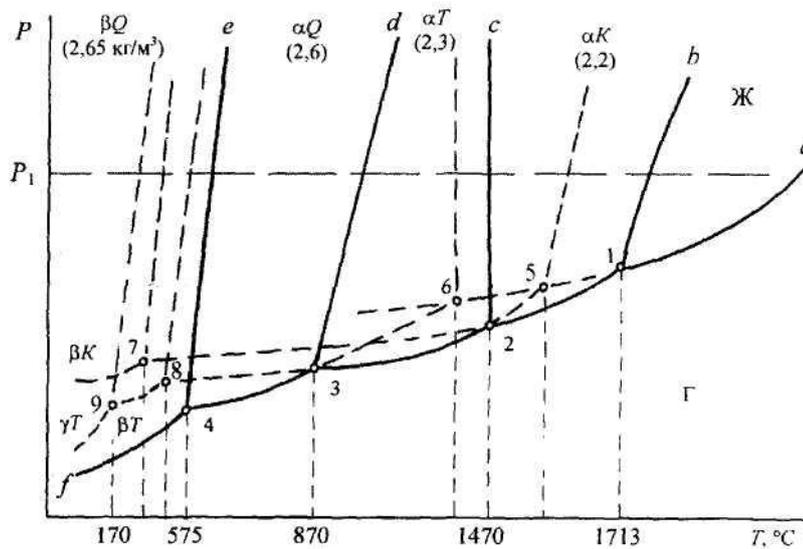


Рис.10. Диаграмма состояния SiO_2 при низком давлении.
В скобках указана плотность соответствующих модификаций.
Масштаб искажен

Q - кварц; T - тридимит; K - кристобалит

(рис.11), обозначить ее поля, указать, какие фазы находятся в равновесии на каждой линии и в тройных точках диаграммы.

Задача 23. Установить, какие фазовые превращения и при каких температурах происходят при нагревании низкотемпературного β -кварца от 25 до 3000 °С при постоянном давлении 1 кбар.

Задача 24. Указать последовательность фазовых превращений SiO_2 , происходящих при увеличении давления от 0,1 до 200 кбар и при постоянной температуре 1000 °С.

Задача 25. Пользуясь диаграммой, дать оценку пределов температур и давлений, при которых была образована горная порода, если SiO_2 в ней представлен: тридимитом, кристобалитом, α -кварцем, коуситом, β -кварцем.

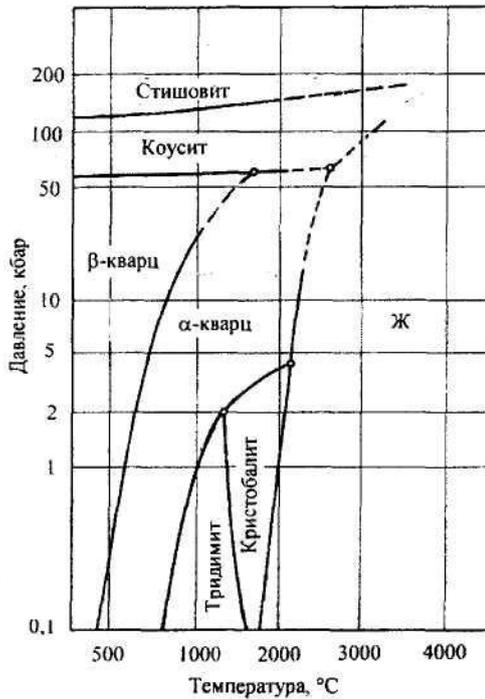


Рис.11. Диаграмма состояния SiO_2 при высоких давлениях [9]

3. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Свойства двухкомпонентных ($K = 2$) систем определяются тремя независимыми переменными: давлением P и температурой T (внешние переменные), а также составом системы при условии его выражения в долях или процен-

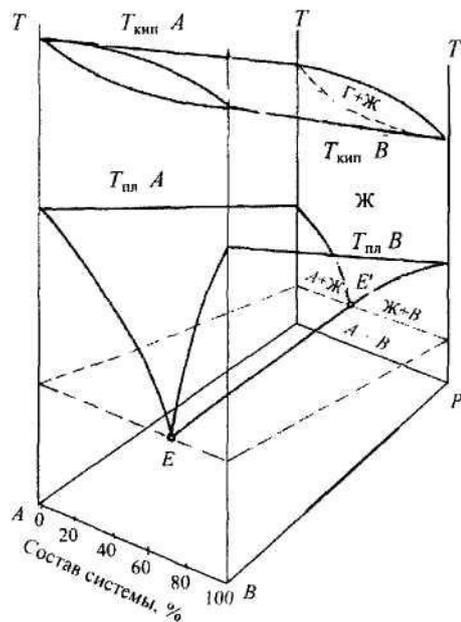


Рис.12. Объемная диаграмма состояния двухкомпонентной системы

тах (по массе или мольных). В связи с этим диаграммы состояния таких систем должны быть объемными, построенными в трех измерениях: P , T , состав системы (рис.12).

Несмотря на то, что объемная диаграмма дает полную информацию о влиянии всех параметров на свойства двухкомпонентных систем, она неудобна. Поэтому для ее изображения на плоскости рассматривают различные проекции сечений диаграммы на плоскость: либо при постоянном давлении в координатах температура - состав

(изобарические сечения), либо при постоянной температуре (изотермические сечения) в координатах давление - состав (рис.13).

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 систему (жидкость - кристаллы твердых фаз), в которой газа уже нет.

При изучении диаграмм состояния конденсированных систем обычно исследуют только изобарические 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. ДВУХ КОМПОНЕНТНЫЕ НЕКОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Неконденсированные системы изучают с помощью как изобарических сечений диаграмм их состояния (в координатах температура и состав), так и изотермических сечений в координатах давление -состав.

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.

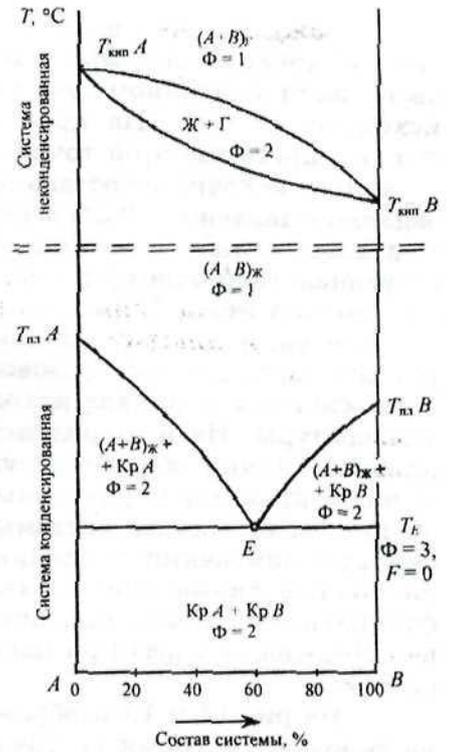


Рис.13. Проекция изобарического сечения диаграммы состояния двух-компонентной системы (рис.12) на плоскость состав - температура (Кр - кристаллы)

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 величину давления, 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.

На рис.14 и 15 изображены проекции сечений одной из типовых диаграмм состояния двухкомпонентной неконденсированной системы, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии. Точки T_A и T_Q на рис.14 соответствуют температурам кипения и конденсации чистых компонентов A vs. B при постоянном давлении, а точки P_d и P_v 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.

Две наклонных линии, соединяющие указанные точки, разделяют диаграмму состояния двухкомпонентной системы на три поля. Два из них отвечают условиям

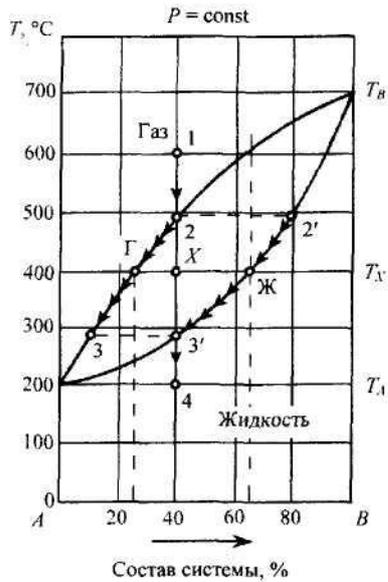


Рис.14. Проекция изобарического сечения диаграммы

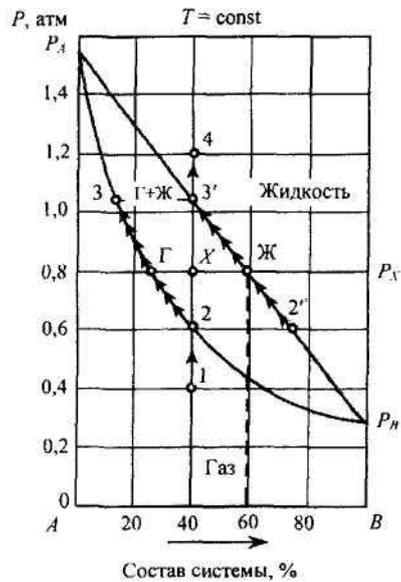


Рис.15. Проекция изотермического сечения диаграммы

существования одной фазы, состоящей из двух компонентов: газа при низком давлении и высокой температуре или 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 состав, а также температура или давление (точки 1 и 4 на рис.14 и 15).

Третье поле диаграммы, расположенное между наклонными линиями, представляет две находящиеся в равновесии друг с другом фазы: жидкость и насыщенный пар, имеющие различный состав и лишь одну степень свободы. Поскольку такая система является моновариантной ($F = 2 + 1 - 2 = 1$), состав этих фаз зависит от температуры и давления и при постоянном значении этих 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, на рис.15 видно, 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 РдЖРд диаграммы (рис.15), называемая также линией испарения, показывает изменение состава жидкости, а также общее давление пара над раствором в зависимости от концентрации его компонентов. Другая линия, РдГРд, называется линией газа или линией конденсации и показывает состав насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкостью. Изменение состава этих фаз при повышении давления в системе, содержащей 40 % компонента *B*, показано стрелками. Например, при давлении $P_x = 0,8$ атм (фигуративная точка системы *X*) в равновесии находятся жидкость, содержащая примерно 60 % компонента *B* и 40 % компонента *A*, и пар, который в соответствии с первым законом Коновалова содержит около 25 % компонента *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 нода. Длина ноды *ГЖ*, а также отрезков ее, отсекаемых точкой *X*, позволяет рассчитать относительное количество находящихся в равновесии фаз. По правилу рычага, количество находящихся в равновесии фаз пропорционально длине отрезков ноды, противолежащих фигуративным точкам этих фаз. При этом длина всей ноды пропорциональна общей массе фаз.

Например, в точке X , представляющей систему, состоящую из 40 % компонента B под давлением 0,8 атм и двух фаз: жидкой, содержащей 60 % компонента B , и газа, содержащего 25 % компонента B , - относительное количество жидкой фазы равно отношению длины отрезка XT ($40 - 25 = 15$) к длине ноды ЖГ, равной $60 - 25 = 35$, т.е. $15/35 = 0,43$, или 43 % от общей массы. Количество газа равно отношению длин отрезков JX и $JГ$: $20/35 = 0,57$, или 57 % от общей массы системы. При повышении давления в системе от точки 2 до точки 3' количество газа уменьшается со 100 % до 0, а количество жидкой фазы 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 в тех же единицах определяется по правилу рычага 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 (см. рис.14). Линия конденсации $TдГТв$ на этой диаграмме 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 $TдЖТв$ показывает температуру конца конденсации паров при охлаждении системы или температуру начала испарения жидкости при нагревании в зависимости от исходного состава системы. Эта же линия позволяет определить изменение состава жидкой фазы, находящейся в равновесии с паром, при изменении температуры.

Диаграмма дает возможность увидеть, не прибегая к эксперименту, какие изменения происходят в системе любого исходного состава при изменении температуры. Например, при охлаждении газа, содержащего 40 % компо-

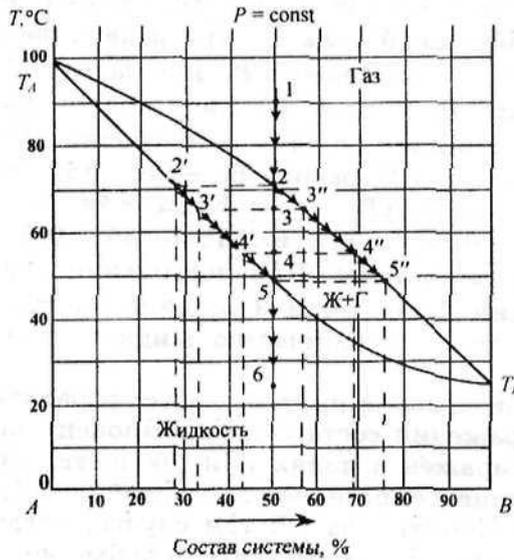


Рис.16. Типовая диаграмма состояния двухкомпонентной неконденсированной системы

нента B , от 600 до 200 °С, т.е. при движении фигуративной точки системы от точки 1 до точки 4 (см. рис.14), его конденсация начинается при температуре 500 °С, отвечающей точке 2, лежащей на линии газа, а жидкость, которая появляется при этой температуре, содержит 80 % компонента 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 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 °С нода, соединяющая фигуративные точки газа Γ и жидкости Ж , разделена фигуративной точкой системы X на два отрезка. Длина отрезка $\text{Ж}X$ пропорциональна количеству газа, а отрезка $X\Gamma$ - количеству жидкой фазы. Конденсация газа заканчивается при температуре 275 °С, при которой исчезают остатки газа состава, отвечающего точке 3, и остается жидкая фаза, состав которой отвечает исходному составу системы: 40 % компонента B (точка 3').

На рис.16 приведена одна из типовых диаграмм состояния двухкомпонентной изобарической неконденсиро-

ванной системы. При решении задач диаграмму следует перечертить, соблюдая топологию, 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 растворов. Поэтому на диаграммах состояния на линиях газа и жидкости отмечают экстремальные точки: максимум или минимум. Если имеет место отрицательное отклонение от давления паров, отвечающего идеальным растворам, на линиях газа и жидкости изотермической бинарной системы появляется 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).

Таблица 1

Точка	Исходный состав системы (содержание компонента В, %)	Число фаз в точке	Индекс фазы	Состав фазы (содержание компонента В, %)	Относительное количество фаз, % общей массы	Температура конденсации, °С		Число степеней свободы F
						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	Г	50	100	72	48	2

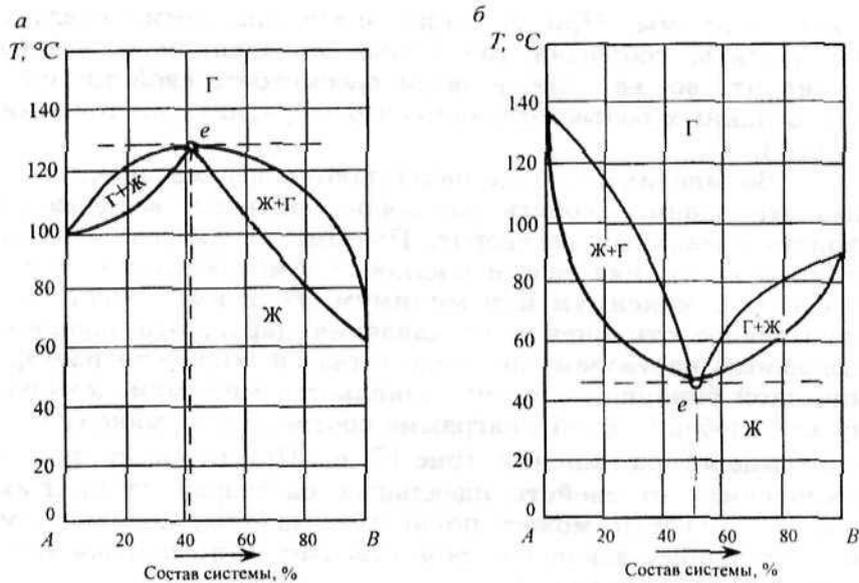


Рис. 17. Экстремальные точки на кривых конденсации и испарения

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 нераздельно кипящими.

Различия в составе жидких фаз и паров широко используются 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.

На типовых диаграммах состояния бинарных систем с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии (рис.18), помимо линий конденсации и испарения,

имеются линии, показывающие взаимную растворимость, т.е. концентрацию насыщенных растворов компонентов. На рис.18 линия CM показывает растворимость компонента A в B , а линия CN - растворимость компонента B в A в зависимости от температуры. Как следует из диаграммы, с ростом температуры взаимная растворимость компонентов увеличивается и выше точки C , называемой точкой Алексева, становится неограниченной.

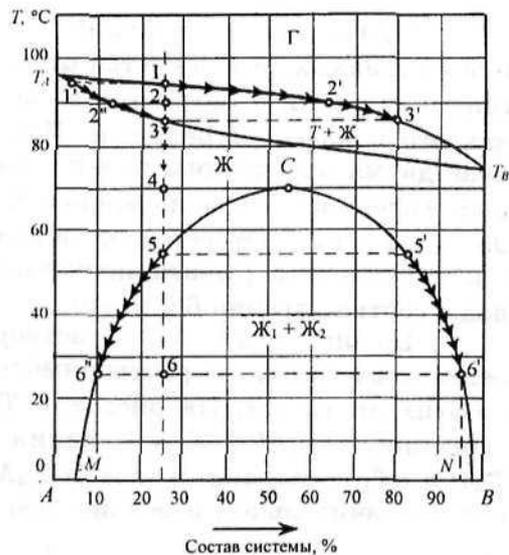


Рис.18. Диаграмма состояния систем с компонентами, ограниченно растворимыми в жидком состоянии

Поле диаграммы, расположенное левее линии CM и правее линии CN , представлено ненасыщенными растворами компонента 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, и 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 % компонента 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 % компонента B , а другая 80 % (точка 5').

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. При 26 °С система представлена двумя насыщенными жидкими фазами, одна из которых содержит 10 % компонента *B* (точка 6"), а другая 95 % (точка 6'). Относительное количество первой и второй фаз по правилу рычага пропорционально длине отрезков *ноды* соответственно 6'6 и 6"6.

На рис.19 взаимная растворимость компонентов определяется линиями растворимости *Mm* и *Nn* на каждой из этих диаграмм. На рис.19, *a* *T_{AD}* и *T_{BD}* - линии конденсации, а *T_{AM}* и *T_{BN}* - линии испарения. На рис.19, *б* *T_{AP}* и *PТ_B* - это линии газа, а *T_{AM}* и *NT_B* - линии жидкости. Отличительной особенностью этих диаграмм является

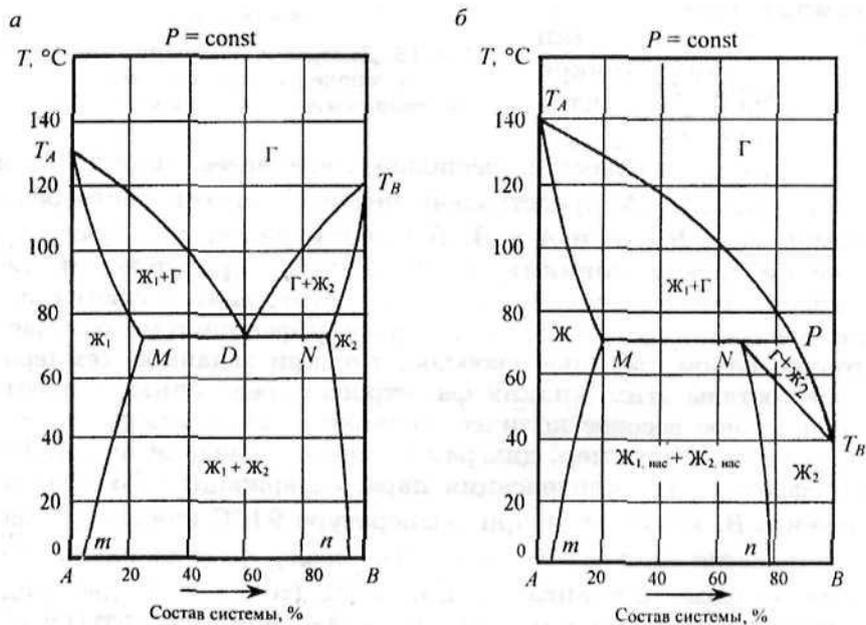


Рис.19. Диаграмма состояния систем с компонентами, ограниченно растворимыми в жидком состоянии, эвтектоидного (*a*) и перитектоидного (*б*) типов

наличие на них горизонтальных прямых, соответствующих безвариантному состоянию системы ($F = 0$) и, следовательно, равновесию между тремя фазами.

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, 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 , образуются одновременно две жидкие фазы, состав которых соответствует точкам M и N , т.е. протекает процесс $T_D \rightarrow Ж_M + Ж_N$ (рис.19, а). На изотерме рис.19, б в равновесии также находятся три фазы, однако взаимодействие между ними протекает по схеме $Гр + Ж_д/с \rightarrow Ж_д$, 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.

Задача 26. Обозначить поля диаграммы (рис.20), дать характеристику компонентов системы. Описать путь конденсации системы, содержащей 60 % компонента B , для точек 1-6 заполнить таблицу по форме табл.1. Доказать

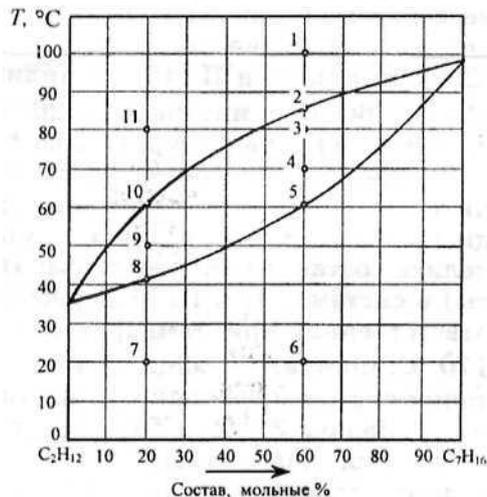


Рис.20. Система пентан - гептан

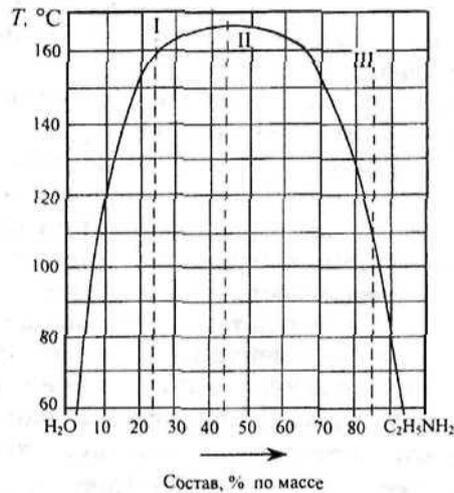


Рис. 21. Система вода - анилин

справедливость первого закона Коновалова.

Задача 27. Обозначить поля диаграммы (рис.20). Описать путь испарения системы, содержащей 20 % компонента В, заполнить для точек 7-11 таблицу по форме табл.1. Проиллюстрировать справедливость первого закона Коновалова.

Задача 28. Пользуясь диаграммой состояния системы пен-тан - гептан (рис.20), установить и доказать возможность разделения этих углеводородов методом

перегонки раствора, содержащего 40 % гептана и 60 % пентана.

Задача 29. Описать свойства системы по диаграмме ее состояния (рис.21), обозначить поля диаграммы. Определить изменение состава и количества фаз в системах I (25 % анилина) и II (45 % анилина) при охлаждении их от 170 до 60 °С с интервалом 20 °С. Нанести на диаграмму соответствующие фигуративные точки систем и фаз.

Задача 30. Перечертить диаграмму (рис.21), обозначить ее поля, определить физический смысл линий этой диаграммы. Найти точку и температуру Алексева. Определить состав и количество фаз (в процентах от общей массы) в системах II и III, содержащих 45 и 85 % анилина соответственно, при температурах 60, 80, 110, 130, 150 и 170 °С. Соответствующие этим температурам фигуративные точки систем и фаз нанести на диаграмму.

Задача 31. Перечертить диаграмму (рис.22), обозначить поля диаграммы, дать характеристику компонентов. Описать процессы, происходящие при охлаждении системы, содержащей 40% спирта, от 90 до 30 °С (точки 1-6). Для

каждой из этих точек указать состав и количество фаз в процентах от общей массы. Определить, можно ли из раствора заданного исходного состава выделить чистый спирт путем перегонки.

Задача 32. Пользуясь диаграммой (рис.22), рассмотреть процесс нагревания раствора, содержащего 90 % спирта, от 20 до 100 °С, установить состав и относительную массу фаз в точках 12-17. Определить, можно ли из раствора заданного исходного состава выделить чистый спирт путем перегонки.

Задача 33. Перечертить диаграмму (рис.22), обозначить ее поля и рассмотреть процесс охлаждения паров, содержащих 70 % спирта (точки 7-11). Проиллюстрировать справедливость второго закона Коновалова.

Задача 34. Перечертить диаграмму (рис.23), обозначить ее поля, дать характеристику компонентов. С помощью диаграммы описать процесс испарения растворов, содержащих 30 и 75 %

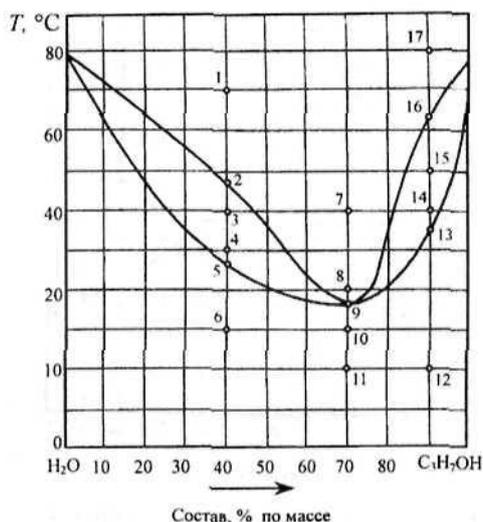


Рис.22. Система вода – пропиловый спирт

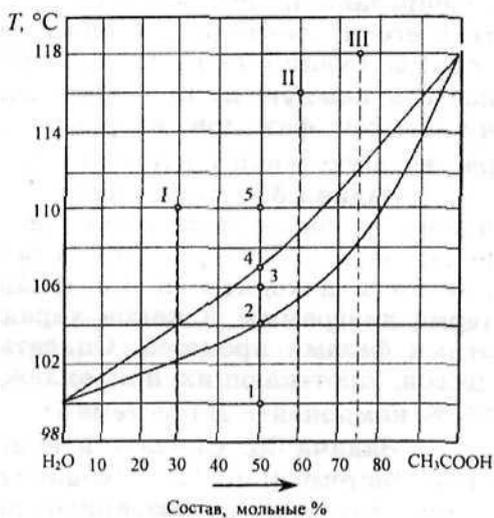


Рис.23. Система вода – уксусная кислота

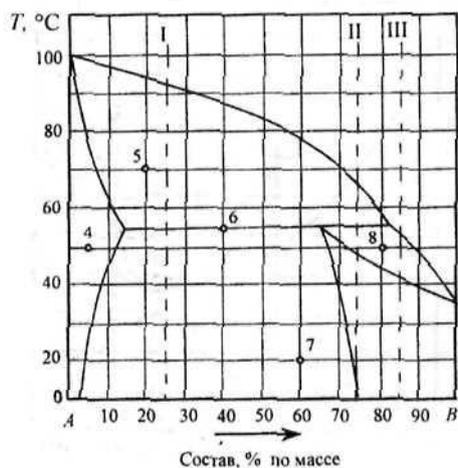


Рис.24. Система, близкая к идеальной при пониженном давлении

кислоты (систем I и III). Проиллюстрировать справедливость первого закона Коновалова.

Задача 35. На примере диаграммы (рис.23) доказать справедливость первого закона Коновалова. Описать процесс охлаждения и конденсации пара, содержащего 60 % уксусной кислоты (система II). Определить, можно ли методом перегонки получить из этого раствора чистую уксусную кислоту.

Задача 36. На рис.23 дано изобарическое сечение диаграммы состояния неконденсируемой системы вода - уксусная кислота. Перечертить его и построить изотермическое сечение той же диаграммы (общий вид). Обозначить поля каждого сечения, назвать каждую линию. Определить состав и относительную массу фаз при нагревании 50-процентного водного раствора уксусной кислоты от 100 до 110 °C (точки 1-5).

Задача 37- Перечертить диаграмму состояния бинарной неконденсированной системы (рис.24), обозначить поля, дать характеристику компонентов. Определить, какие фазы находятся в безвариантном равновесии на изотерме диаграммы и каков характер протекающего между этими фазами процесса. Описать последовательность процессов, протекающих при охлаждении пара, содержащего 25 % компонента B (система I).

Задача 38. Описать неконденсированную изобарическую систему (рис.24), обозначить поля диаграммы. Определить температуру безвариантного фазового равновесия и состав фаз, находящихся в этом равновесии. Описать последовательность процессов конденсации паров, содержа-

щих 75 и 85 % компонента *B* (системы II и III соответственно). На примере этих систем доказать справедливость первого закона Коновалова.

Задача 39. Перечертить диаграмму состояния изобарической неконденсированной системы {рис.24}, обозначить ее поля. Определить, какова растворимость компонентов в жидком состоянии, какие фазы и какого состава находятся в равновесии на изотерме

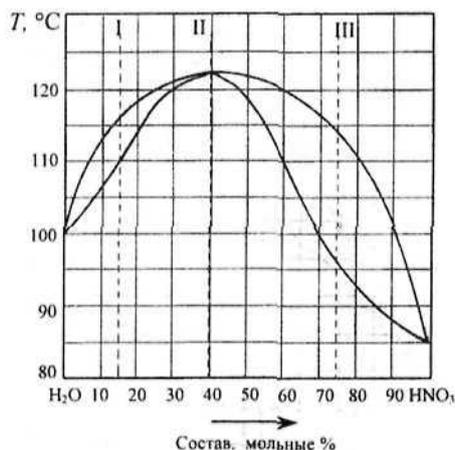


Рис.25. Система вода – пары HNO₃

диаграммы. Определить свойства систем, заданных на диаграмме точками 4-8, составить таблицу (см.табл.1).

Задача 40. Перечертить диаграмму состояния неконденсированной системы (рис.25), обозначить ее поля. Определить состав азеотропной жидкости. Доказать справедливость второго закона Коновалова. Описать последовательность процессов, происходящих при испарении 15-процентного водного раствора HNO₃ (система I). Установить, можно ли методом перегонки этого раствора получить чистую азотную кислоту.

Задача 41. Перечертить диаграмму состояния неконденсированной системы (рис.25) и обозначив ее поля, дать характеристику компонентов этой системы и описать последовательность фазовых превращений при охлаждении и конденсации паров в системе II, а также при нагревании и испарении 75-процентного водного раствора HNO₃ (система III). Определить, можно ли дистилляцией этого раствора получить чистую HNO₃.

Задача 42. Дать характеристику компонентов системы этиловый эфир - ССЦ, обозначить поля диаграммы этой изобарической неконденсированной системы (рис.26). Построить изотермическое сечение диаграммы состояния

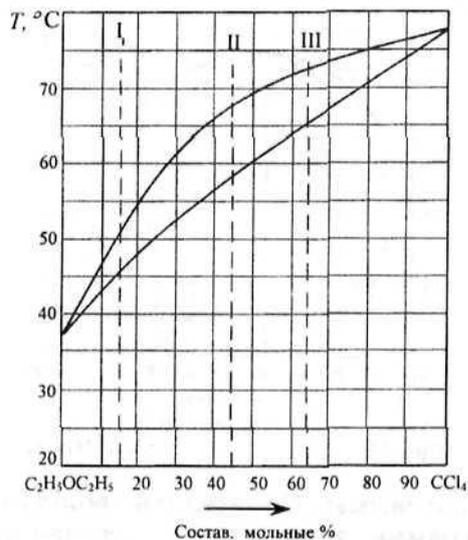


Рис.26. Система этиловый эфир - четыреххлористый углерод

11. uipert'-'-'-'-' fiiuicncw

состава и относительной массы фаз (см. табл.1).

Задача 44. Прочсть диаграмму состояния бинарной

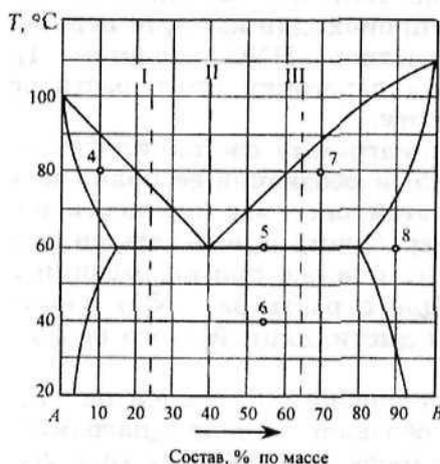


Рис.27. Система с азеотропом при пониженном давлении

той же системы. Проиллюстрировать справедливость первого закона Коновалова. Определить, как изменяется состав и относительная масса фаз при испарении жидкости, содержащей 45 % CCl_4 (система II).

Задача 43. Перечертить диаграмму состояния изобарической неконденсированной системы (рис. 26), обозначить поля диаграммы. Описать последовательность фазовых превращений, происходящих при конденсации паров в системах II и III, определяя изменение

неконденсированной системы (рис.27).

Перечертить диаграмму, обозначить поля, дать характеристику компонентов, определить растворимость компонентов в жидком состоянии. Установить, какие фазы и какого состава находятся в равновесии на изотерме диаграммы. Заполнить таблицу по форме табл.1 для систем 4-8.

Задача 45. Перечертить диаграмму состояния неконденсированной системы (рис. 27), обозначить

ее поля, дать характеристику компонентов. Определить состав системы с наибольшей и наименьшей температурой кипения. Охарактеризовать свойства системы в точках 5-8 по форме табл.1.

Задача 46. Перечертив диаграмму состояния неконденсированной системы (рис.27) и обозначив ее поля, назвать каждую линию этой диаграммы и определить физический смысл каждой из них. Описать последовательность фазовых превращений, происходящих при охлаждении систем I-III от 100 до 20 °С.

Задача 47. Перечертить диаграмму (рис.28), определить области существования одной и двух жидких фаз, обозначить поля диаграммы, точку и температуру Алексева. Описать последовательность фазовых превращений при охлаждении систем I и II от 70 до 10 °С.

Задача 48. Пользуясь диаграммой состояния неконденсированной системы фенол — вода (рис. 28), определить, как влияет темпе-

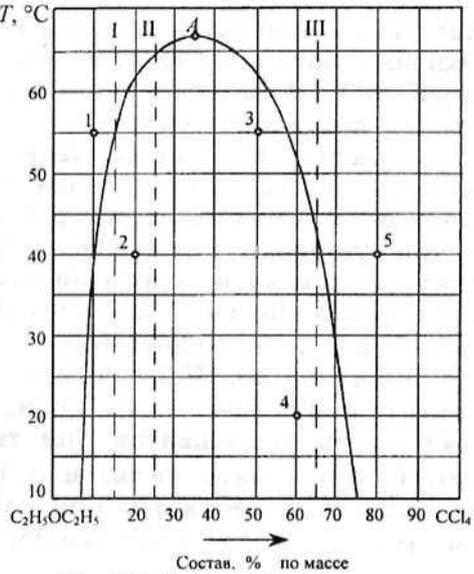


Рис.28. Система фенол — вода

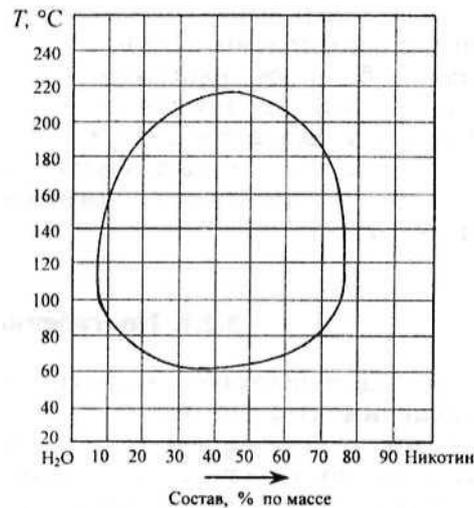


Рис.29. Система никотин — вода

ратура на взаимную растворимость жидких компонентов. Охарактеризовать свойства системы, указать число и наименование фаз, их состав и относительную массу в заданных на диаграмме точках 1-5.

Задача 49. Описать свойства системы никотин - вода (рис.29). Обозначить поля диаграммы состояния этой системы, точки и температуры Алексева. Определить, при какой температуре наблюдается наименьшая растворимость никотина в воде. Описать процессы, происходящие при нагревании растворов, содержащих 20, 40 и 60 % никотина в воде, от 40 до 240 °С.

Задача 50. Перечертить диаграмму состояния системы (рис.29), обозначить поля, определить взаимную растворимость компонентов при температуре 40, 80, 120 и 180 °С, установить состав и относительную массу находящихся в равновесии фаз при каждой из указанных температур для системы, содержащей 50 % никотина.

3.2. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Диаграммы состояния двухкомпонентных изобарических конденсированных систем особенно 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 изучают термические свойства 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 непрерывности 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 % компонента В. Вначале логарифмическая кривая по-

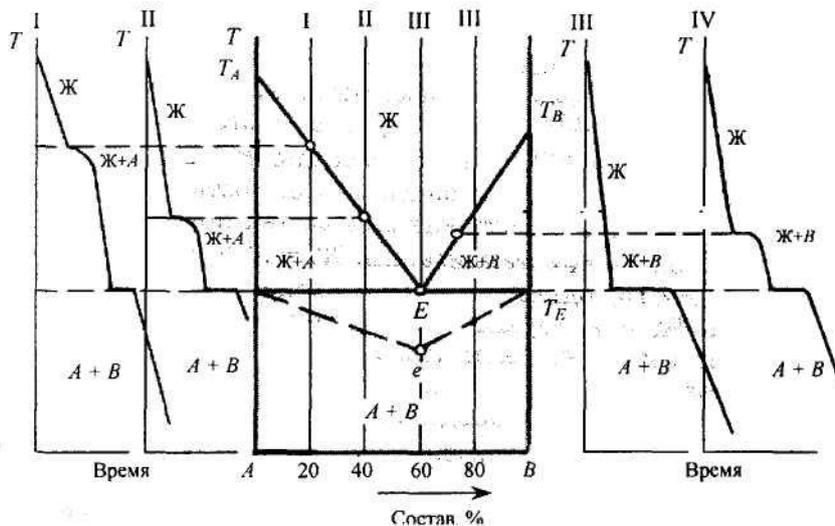


Рис.30. Построение диаграммы состояния

I, II, III и IV – системы, содержащие соответственно 20, 40, 60 и 80 % компонента В, и соответствующие кривые охлаждения

называет 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 на кривой охлаждения перегибу, возникающему благодаря выделению скрытой 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.

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 безвариантной, т.е. состав всех фаз и температура остаются постоянными до тех пор, пока не завершится процесс кристаллизации: $Ж = A + B$.

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.

Продолжительность температурных остановок на кривых охлаждения, связанных с кристаллизацией эвтектики, зависит от исходного состава системы и прямо пропорционально количеству эвтектической жидкости. Изме-

ря время этих остановок на кривых охлаждения, на изотерме диаграммы, соответствующей безвариантному равновесию, строят в условном масштабе так называемый треугольник Таммана. Вершина (e на рис.30) этого треугольника должна соответствовать составу той фазы, от количества которой зависит продолжительность безвариантного состояния системы, в данном случае эвтектической жидкости, содержащей 60 % компонента В. 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 и не зависит от исходного состава системы. Она соответствует температуре исчезновения жидкой фазы, т.е. температуре конца кристаллизации системы. Когда 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 системы - температура вначале откладывают температуры плавления чистых компонентов T_A и T_D , 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 А (линия TAE) или компонентом В (линия TbE). Эти линии принято называть ликвидус. Они пересекаются в точке E , называемой точкой двойной эвтектики, и поскольку она принадлежит одновременно двум линиям ликвидус, то показывает состав жидкой фазы, насыщенной двумя компонентами. Точки конца кристаллизации всех образцов, независимо от их исходного состава, располагаются на одной горизонтальной прямой - изотерме, соответствующей безвариантному состоянию системы при кристаллизации эвтектики.

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 ограничено. В этом случае на диаграмме имеется область, ограниченная линиями растворимости, внутри которой в равновесии находятся две жидкие фазы (см. рис.18 и 19). Твердые компоненты могут кристаллизоваться из расплава в чистом виде (т.е. иметь постоянный состав, соответствующий вертикальным линиям диаграммы, как это изображено на рис.30) или образовать твердые растворы изоморфного замещения или внедрения, т.е. твердые фазы переменного состава, область существования которых может быть неограниченной или ограниченной. В случае образования твердых растворов на диаграмме состояния появляются наклонные линии, называемые солидус и показывающие изменение состава этих твердых фаз при изменении температуры в процесс кристаллизации.

2. Температуру начала (появления кристаллов твердой фазы любого состава) и конца (исчезновения жидкой фазы) кристаллизации для систем любого состава.

3. Присутствие в системе химических соединений между компонентами, их состав (постоянный или переменный) и свойства, например, характер плавления химических соединений (плавится без разложения или с разложением).

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. С последующим рентгенофазовым и микроскопическим анализом кристаллическую структуру сплавов различного состава, полученных по окончании кристаллизации, возможность изменения этой структуры в результате термической обработки (заковки или отпуска).

Кроме того, диаграммы состояния позволяют выбрать систему с заданной совокупностью свойств (например, наиболее жаростойкий, тугоплавкий сплав или, наоборот, наиболее легкоплавкий).

Все эти свойства систем легко определить, если знать, каким образом они выражаются графически на диаграммах состояния. С этой целью следует изучить определенный набор типовых диаграмм, каждая из которых позволяет судить об одном свойстве или совокупности свойств компонентов.

3.2.2. Типовые диаграммы состояния конденсированных систем

Системы с постоянным составом твердых фаз показаны на рис.31-35.

Рис.31. Компонент *A* плавится при температуре 760 °С, компонент *B* при 500 °С. 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 ликвидус $T_{дE}$ и $T_{дE}$, где *E* - точка двойной эвтектики. На изотерме T_E , происходит кристаллизация эвтектики ($ЗКЕ = A.+ B$), при этой температуре кристаллизация заканчивается. Наиболее тугоплавкая система состоит только из компонента *A*, а самая легкоплавкая включает 60 % компонента *B*. *<

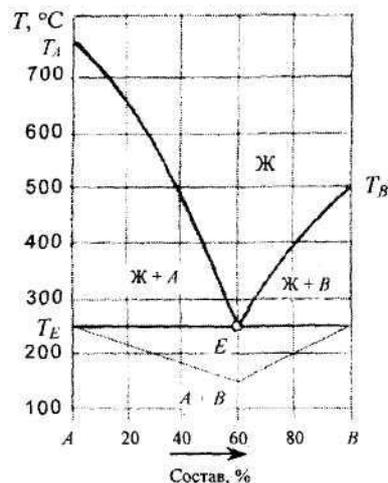


Рис.31. Система с одной точкой двойной эвтектики

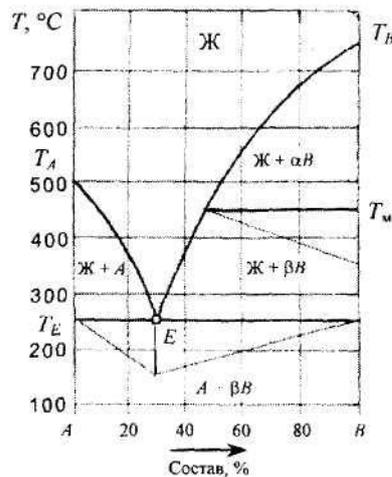


Рис.32. Система, в которой компонент B меняет кристаллическую модификацию

Рис.32. Компонент A плавится при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, компонент B при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворимость этих компонентов в жидком состоянии неограниченная, и они кристаллизуются из расплава в чистом виде. Химических соединений нет. У компонента B при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{ж}}$) 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 $T_{\text{ж}}$ число степеней свободы системы равно нулю и на кривых охлаждения систем, содержание в которых компонента B превышает 50% , 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 легкоплав-

ким является сплав, содержащий 30 % компонента В, а самым тугоплавким - чистый компонент В. Кристаллизация жидкой фазы начинается на линиях ликвидус и заканчивается при температуре, соответствующей точке двойной эвтектики E .

Рис.33. В системе растворимость компонентов в жидком состоянии не ограничена, а состав всех твердых фаз постоянен. Компоненты образуют между собой одно химическое соединение, плавающее без разложения (конгруэнтно) при температуре $T_s = 675$ °С. На диаграмме имеются три вертикальные линии. Две

из них соответствуют постоянному составу чистых компонентов, а третья, линия S , - химическому соединению, образованному по реакции $\tau A + \pi B = A_{\tau}B_{\pi}$. 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 $F = (K - 1) + 1 \sim \Phi = K - \Phi$. 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

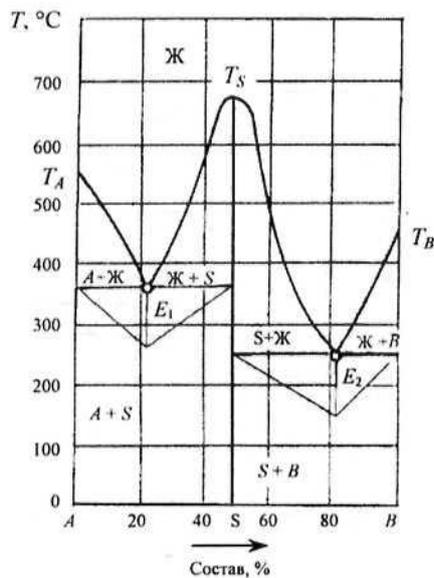


Рис.33. Система, в которой компоненты образуют химическое соединение с конгруэнтной точкой плавления

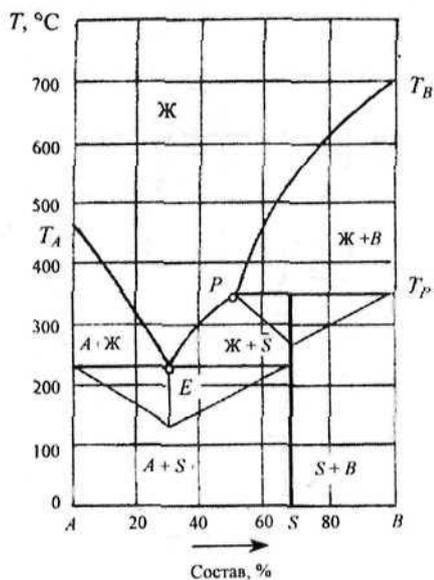


Рис.34. Система, в которой компоненты образуют химическое соединение с инконгруэнтной точкой плавления

или полиморфных превращений химического соединения, в которых оно представлено двумя фазами, по правилу фаз $F = 2 - 2 = 0$ и система становится безвариантной: состав фаз одинаков, а температура постоянна. Линия химического соединения S разделяет систему из компонентов A и B на две простейших подсистемы AS и SB , каждая из которых подобна системе, изображенной на рис.31. Если фигуративная точка системы AB расположена в подсистеме AS , то кристаллизация жидкой фазы начинается на линиях ликвидус $T_A E x$ и $T_S E$, а заканчивается при тем-

пературе, соответствующей точке двойной эвтектики Ej . Если же фигуративная точка системы располагается в правой подсистеме SB , кристаллизация расплава начинается на линиях ликвидус $T_S E y$ и $T_B E y$ и заканчивается при температуре, соответствующей второй точке двойной эвтектики Ej . Эта точка отвечает составу системы с наименьшей температурой кристаллизации, а самым тугоплавким является химическое соединение.

Рис.34. Компоненты системы, плавящиеся соответственно при температурах T_A и T_B , также образуют одно химическое соединение S , которое 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 $S = Жр + B$. 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 , образуя химическое соединение по обратной реакции, называется перитектической или 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 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 - кристаллы химического соединения. 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 системы. 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 менее 70 %, то при взаимодействии с избытком жидкой фазы исчезают кристаллы компонента B и поэтому при температуре ниже T_p остаются в равновесии две фазы: жидкость, насыщенная химическим соединением, и его кристаллы. Кристаллизация такой системы заканчивается при более низкой, эвтектической, температуре, при которой протекает

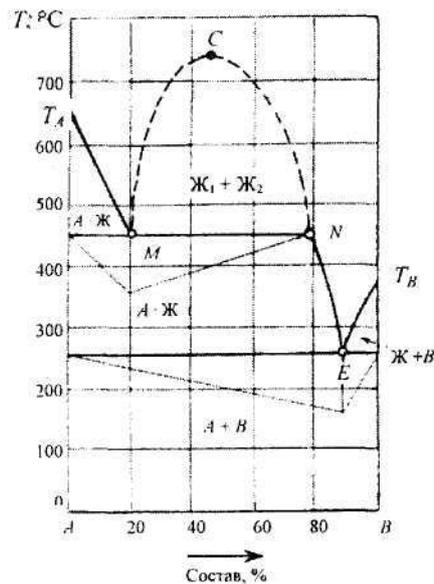


Рис.35. Система с компонентами, ограниченно растворимыми в жидком состоянии

процесс $ЖЕ = A + S$. 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. В отличие от диаграмм (см. рис.30 и 31), на этой представлены компоненты, ограниченно растворимые в жидком состоянии, но совершенно нерастворимые в твердом, не образующие химических соединений и не меняющие свои модификации. Точки T_A и T_B диаграммы соответствуют

температуре плавления компонентов. Точка E — точка двойной эвтектики. Линии ликвидус TdM и NE показывают изменение состава жидкой фазы, находящейся в равновесии с кристаллами компонента A , третья линия ликвидус TQE характеризует изменение состава жидкости, насыщенной компонентом B . Кристаллизация жидкой фазы начинается на линиях ликвидус TdM , MN , NE и TQE , а заканчивается при 250°C выделением эвтектики, состоящей из компонентов A и B . Область диаграммы, ограниченная штриховыми линиями CM и CN , где C — точка Алексева, представлена двумя жидкими фазами — насыщенными растворами компонентов в жидком состоянии. Линии показывают взаимную растворимость компонентов в зависимости

от температуры. 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: растворы изоморфного замещения, образующиеся обычно компонентами со сходными параметрами кристаллических решеток и размерами их структурных элементов, и 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 - солидус.

Рис.36. Это одна из простейших диаграмм состояния системы, компоненты которой неограниченно растворимы как в жидком, так и в твердом состоянии, образуя твердый раствор замещения y^* . Точки плавления компонентов T_0 и T_g соединены двумя наклонными линиями: верхняя - ликвидус, показывающая температуру начала кристаллизации жидкой фазы различного состава, а также изменение состава жидкой фазы в процессе кристаллизации из нее твердого раствора y ; нижняя - солидус, показывающая температуру конца кристаллизации жидкости и изменение состава твердого раствора, находящегося в равновесии с жидкостью.

В области диаграммы, расположенной между этими линиями, т.е. между температурами начала и конца кристаллизации системы, в равновесии находятся жидкая и

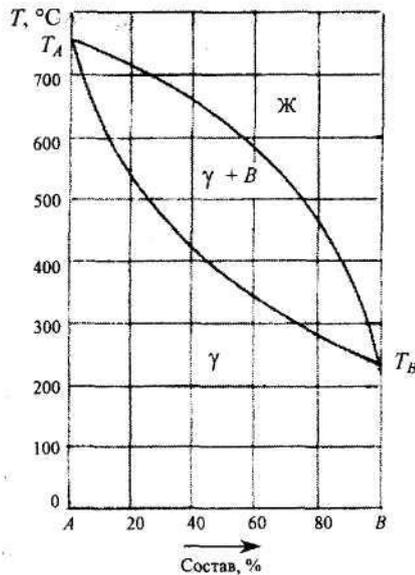


Рис.36. Система с компонентами, неограниченно растворимыми в жидком и твердом состоянии

растворе, могут иметь место экстремальные точки с общей горизонтальной касательной, в которых состав жидкой и твердой фаз одинаков, а температуры начала и конца кристаллизации совпадают.

Рис.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 (рис.39) имеют свойства, близкие к идеальным, а на линиях ликвидус и солидус отсутствуют экстремальные точки, в то время как в системе (рис.38) на этих линиях имеется точка минимума, а химические и кристаллографические свойства компонентов различны.

твердая фазы, состав которых можно определить, построив при заданной температуре ноду и найдя фигуративные точки фаз на этих линиях, а их относительное количество - по правилу рычага, т.е. по длине отрезков ноды, противоположащих фигуративным точкам этих фаз.

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

Рис.37. Так же как и в неконденсированных системах (см. рис.17), на кривых ликвидус и солидус конденсированных систем, компоненты которых неограниченно изоморфно замещают друг друга в твердом

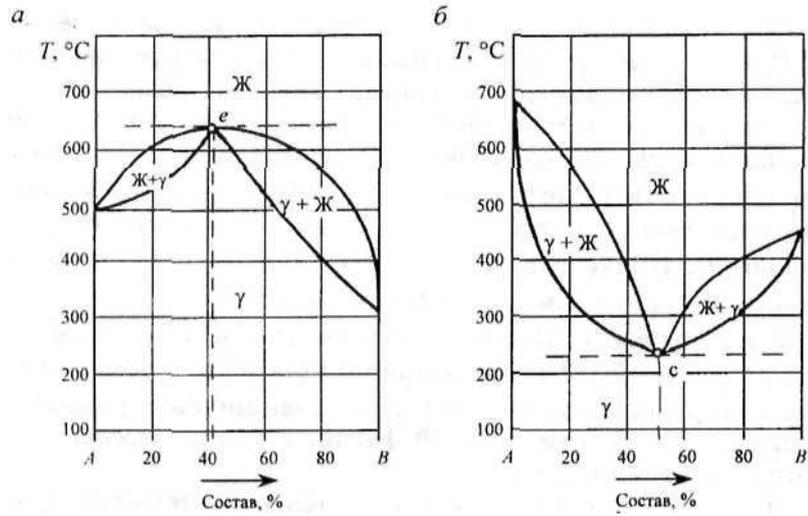


Рис.37. Экстремальные точки на кривых ликвидус и солидус

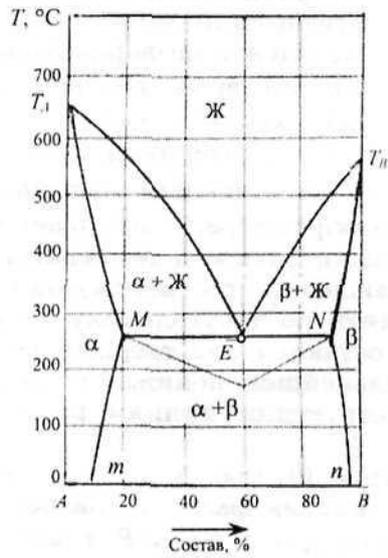


Рис.38. Система эвтектического типа с твердыми растворами

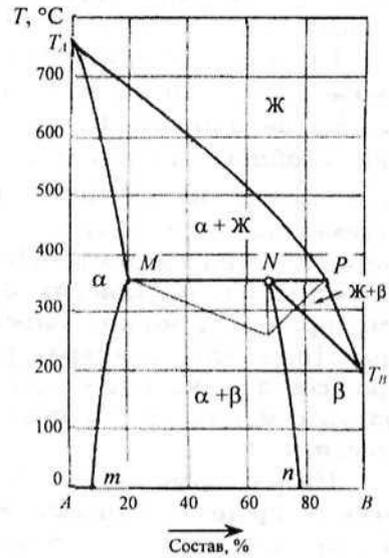


Рис.39. Система перитектического типа с твердыми растворами

Линии ликвидус на этих диаграммах (соответственно T_{AE} , T_{QE} и T_{JP} , PTB) 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 раствора a «хозяин» кристаллической решетки - компонент A , у раствора p - компонент B . Иначе говоря, a - это твердый раствор компонента B в A , а 3 - твердый раствор A в B .

По линиям солидус диаграмм (на рис.38 T_{dM} и T_{QN} , а на рис.39 T_{dM} и NTs) можно проследить изменение составов твердых растворов a и 3 , 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 безвариантном равновесии ($F = 0$) три фазы. На изотерме диаграммы (рис.38), из жидкой фазы, имеющей состав, отвечающий точке двойной эвтектики E , совместно кристаллизуются твердые растворы a и p , т.е. взаимодействие фаз протекает по схеме $5K_g = a + p$. При этой температуре заканчивается кристаллизация системы. 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 (рис.39) протекает перитектический процесс, при котором жидкая фаза, состав которой при охлаждении системы приходит в точку P , взаимодействуя с твердым раствором a , образует твердый раствор P по фазовой реакции $Жр + a = p$. Поскольку эта реакция обратима, при нагревании она протекает в противо-

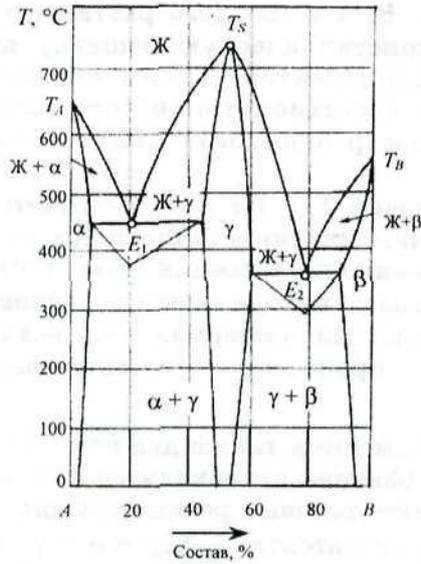


Рис.40. Система с компонентами, образующими бертоллид, плавящийся конгруэнтно

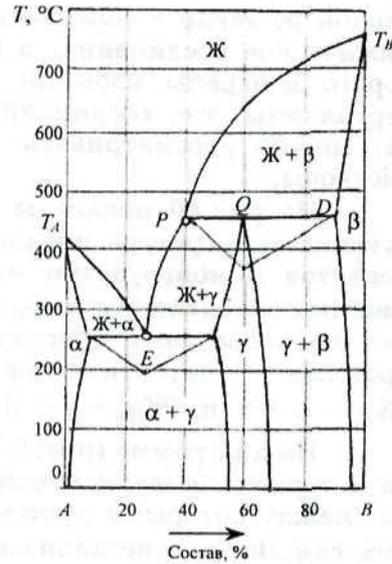


Рис.41. Система с компонентами, образующими бертоллид, плавящийся инконгруэнтно

положном направлении, т.е. происходит разложение твердого раствора p , что и показывает вершина треугольника Таммана, построенного на изотерме диаграммы.

Рис.40 и 41. Это диаграммы состояния систем, компоненты которых образуют химические соединения переменного состава (бертоллиды). Если сравнить эти диаграммы с диаграммами (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, то ясно видно, что в рассматриваемых диаграммах все твердые фазы имеют переменный состав, т.е. кристаллизуются в виде твердых растворов.

Твердый раствор a образован в результате внедрения или замещения компонента B в кристаллическую решетку компонента A . У твердого раствора β «хозяин» кристалли-

ческой решетки - компонент В, а у твердого раствора у - химическое соединение, в кристаллическую решетку которого внедрены избытки компонентов. Таким образом, бертоллиды, т.е. соединения нестехиометрического состава, можно рассматривать как различного типа твердые растворы.

На рис.40 показаны точки T_d , T_B и T_g , соответствующие температуре плавления или кристаллизации компонентов и конгруэнтно плавящегося соединения, точки двойных эвтектик E_1 и E_2 , фазы, находящиеся в равновесии в каждом поле диаграммы. На изотермах диаграммы протекают эвтектические процессы: соответственно $J_{E1} = a + y$ и $J_{E2} = y + z$.

На диаграмме (рис.41) имеются также две изотермы, на которых в безвариантном равновесии находятся три фазы, между которыми протекают фазовые реакции. Одна из них связана с кристаллизацией эвтектики $J_d = a + y$, на другой изотерме протекает перитектическая реакция образования химического соединения (при охлаждении) или его разложения (при нагревании): $J_p + P_d = J_Q$. По диаграмме можно определить, какие фазы находятся в равновесии в каждом ее поле.

Рис.42 и 43. Это диаграммы систем компонентов, образующих твердые растворы и испытывающих полиморфные превращения. Компоненты диаграммы (рис.42) неограниченно растворимы в жидком состоянии и ограничено в твердом. Химических соединений они не образуют. Компонент А кристаллизуется из расплава при температуре T_d , 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 А образует твердый раствор 8, а низкотемпературная твердый раствор а. Область существования этих растворов ограничена: в растворе 5 от 0 до 3 % компонента В, а в растворе а от 0 до 25 % компонента В. Компонент В не меняет модификаций и является

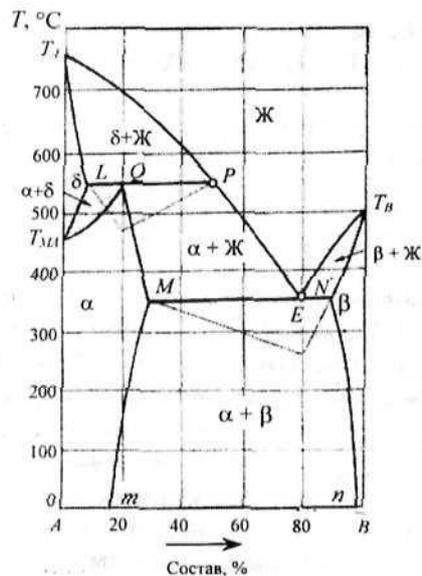


Рис.42. Система, в которой компонент А меняет модификацию при T_{MA}

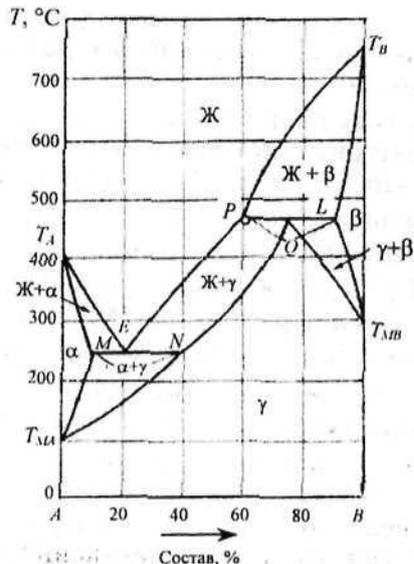


Рис.43. Система, в которой оба компонента меняют модификации при T_{MA} и T_{MB}

«хозяином» кристаллической решетки твердого раствора ρ , область существования которого - не более 5 % компонента Д. Линии ликвидус T_{AP} , PE и T_{BE} , линии солидус T_{AL} , QM и $T_{*}BW$, линии растворимости Mm и Nn .

Трехфазные безвариантные равновесия на изотермах диаграммы в соответствии с треугольниками Таммана выражаются следующими уравнениями: при 550 °С $Ж\rho + 5t = ctQ$, а при 350 °С кристаллизуется эвтектика $ЖE = \langle M + P \rangle V$.

В системе (рис.43) испытывают полиморфное превращение оба компонента. Компонент А этой системы кристаллизуется при температуре 400 °С (точка T_A) и меняет кристаллическую модификацию при 100 °С (точка T_{MA}) - У компонента В, кристаллизующегося при температуре 750 °С (T_B), модификация меняется при 300 °С (T_{MB}).

Высокотемпературные модификации этих компонентов из-за значительных различий параметров их кристаллических решеток весьма ограниченно растворимы друг в друге и образуют твердые растворы внедрения α и β . Низкотемпературные модификации вследствие сходства их кристаллических решеток образуют неограниченный твердый раствор замещения γ , состав которого меняется от 0 до 100 % компонента B . Линии ликвидус T_{DE} , PE и T_{VP} , линии солидус T_{AM} , QN и T_{BL} . В областях диаграммы, ограниченных линиями T_{MAM} и T_{MAN} , а также T_{MBY} и T_{MB}^{\wedge} , происходит постепенное превращение твердого раствора одного типа в твердый раствор другого. На изотерме диаграммы при 250 °С кристаллизуется эвтектика: $Ж\# = \alpha^{\wedge} + \text{удг}$, а при 460 °С протекает перитектическая фазовая реакция: $Жр + P_L = YQ$. Продолжительность температурных остановок на кривых охлаждения систем можно определить, руководствуясь треугольниками Таммана, изображенными на изотермах диаграммы.

Целесообразная последовательность чтения диаграмм состояний конденсированных систем следующая:

1. Перечертить диаграмму в масштабе, обозначив ее поля, точки плавления и полиморфных превращений компонентов, назвать каждую линию диаграммы и указать ее физический смысл.
2. Дать общую характеристику системы, ответив на вопросы:
 - Какова растворимость компонентов в жидком состоянии (ограниченная или неограниченная)?
 - Образуются ли между компонентами химические соединения и при какой температуре и как они плавятся (конгруэнтно или инконгруэнтно)?
 - Какие химические соединения образуются (химическая формула, состав в процентах по массе или мольных, химическое название)?
 - 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 тугоплавкой и наиболее легкоплавкой системы?

3. Охарактеризовать свойства каждого из пяти образцов, заданных фигуративными точками на диаграмме, по форме табл.1. Построить кривые охлаждения этих сплавов.

Пример 1. Прочитать диаграмму состояния системы медь - магний (рис.44, а). Эта диаграмма состояния двухкомпонентной изобарической конденсированной системы представлена комбинацией геометрических элементов, содержащихся на типовых диаграммах (см. рис.33 и 40), и предварительное ознакомление с ними позволяет значительно упростить ее чтение.

Решение. Температура плавления (кристаллизации) чистой меди $T_{Cu} = 1083$ °С, а магния $T_{Mg} = 650$ °С. 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 без разложения (конгруэнтно). Первое из них S_1 , содержащее 33,3 атомных процента магния, соответствующее химической формуле $MgCu_2$, плавящееся при температуре 819 °С, является «хозяином» кристаллической решетки твердого раствора γ (бертоллида), существующего в области от 32 до 36 % магния. Второе химическое соединения S_2 плавится при 568 °С и имеет постоянный стехиометрический состав, выражаемый химической формулой Mg_2Cu (66,7 % Mg).

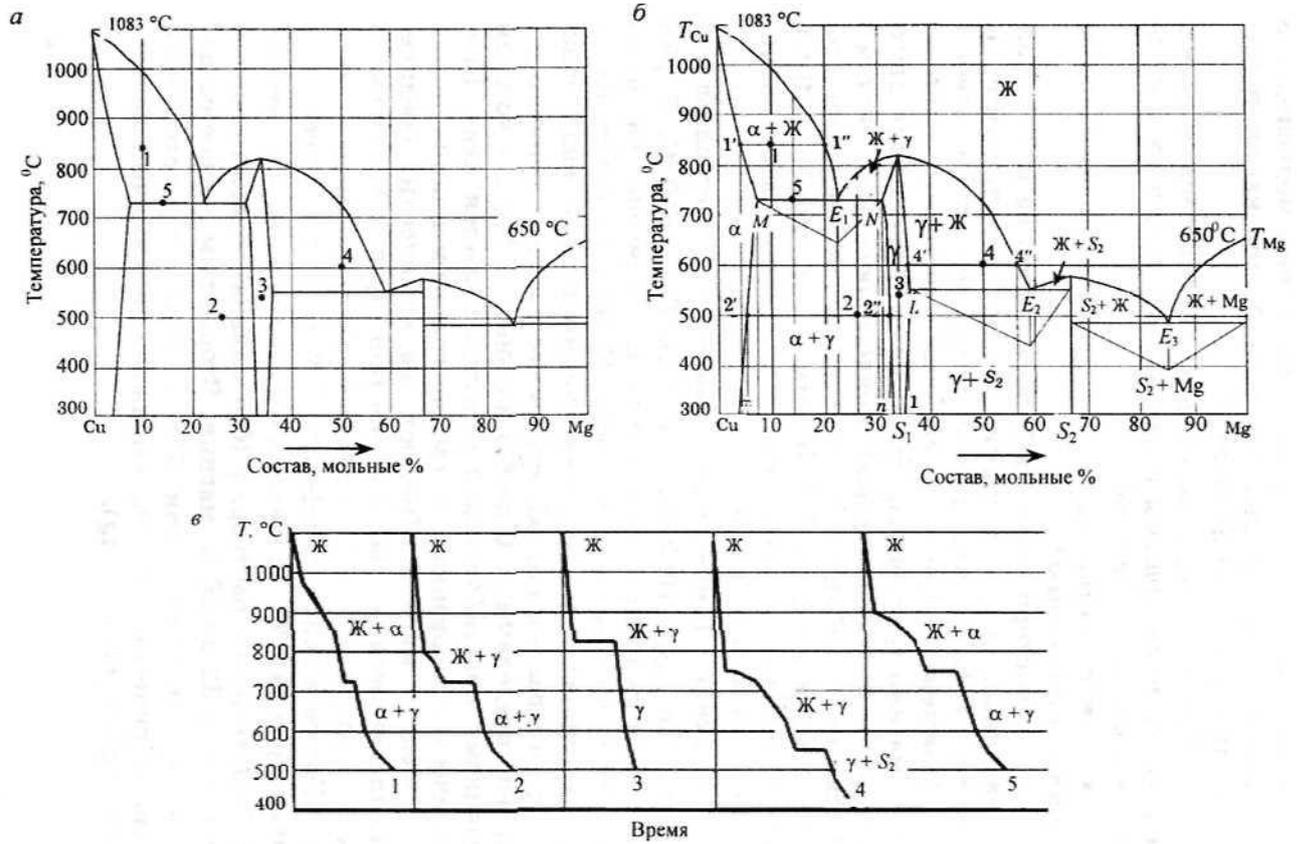


Рис.44. Диаграмма состояния системы медь – магний: а – задание; б – результат прочтения; в – кривые охлаждения сплавов заданного состава (точки 1-5)

На изотермах диаграммы происходит кристаллизация эвтектик по фазовым реакциям: при температуре 722 °С $Ж_{E1} = a + y$; при 552 °С $Ж_{E2} = y + S_2$, а при 485 °С $Ж_{Eг} = S_2 + Mg$. При этих температурах заканчивается кристаллизация расплава, а при нагревании начинается плавление твердых фаз. Состав самого легкоплавкого сплава соответствует точке двойной эвтектики $E\$$ (85,5 % Mg), а наиболее высокая температура плавления в этой системе у чистой меди. Свойства этой системы для пяти заданных точек представим в табл.2. Исходный состав сплавов определим проектированием точек на ось абсцисс. Для системы, представленной одной фазой, состав фазы соответствует исходному составу системы, для определения состава двух находящихся в равновесии фаз проведем ноду до пересечения с линиями (ликвидус, солидус, растворимости и др.) с последующим проектированием точек пересечения на ось абсцисс. Относительное количество фаз, находящихся при этом в равновесии, вычислим по правилу рычага. При безвариантном равновесии трех фаз состав этих фаз определим по соответствующим точкам на изотермах диаграммы.

Таблица 2

Точка	Исходный состав системы (содержание Mg), мольные %	Число фаз в точке	Индекс фаз (точка на рис. 44, б)	Состав каждой фазы (содержание Mg), мольные %	Относительное количество фаз, % от общей массы	Температура кристаллизации, °С		Число степеней свободы системы F
						начала	конца	
1	10	2	$\alpha(1')$ $Ж(1'')$	4 20	62,5 37,5	990	722	1
2	25	2	$\alpha(2')$ $\gamma(2'')$	6 32	27 73	780	722	1
3	33,3	1	γ	33,3	100	819	819	2
4	50	2	$\gamma(4')$ $Ж(4'')$	36 57	33,3 66,7	730	552	1
5	13	3	$Ж(E_2)$ $\gamma(L)$ S_2	57,9 36,5 66,7	$Ж = \gamma + S_2$	940	722	0

ЗАДАЧИ 51-75. Исходные данные представлены :
табл.3.

Таблица 3

Задача	Рисунок	Задача	Рисунок	Задача	Рисунок
51	45	50	53	67	61
52	46	60	54	68	62
53	47	61	55	69	63
54	48	62	56	70	64
55	49	63	57	71	65
56	50	64	58	72	66
57	51	65	59	73	67
58	52	66	60	74	68
				75	69

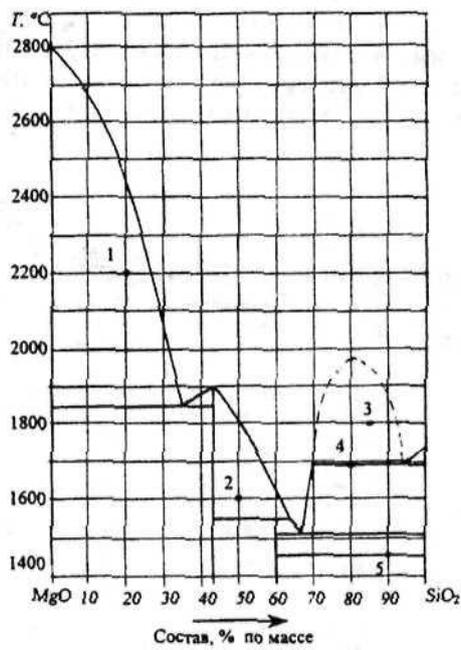


Рис.45. Бинарная система периклаз - кристобалит, тридимит

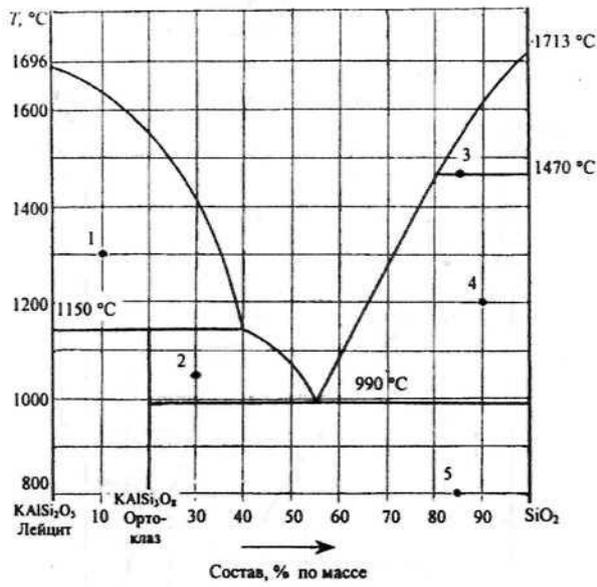


Рис.46. Бинарная система лейцит - тридимит, кристобалит

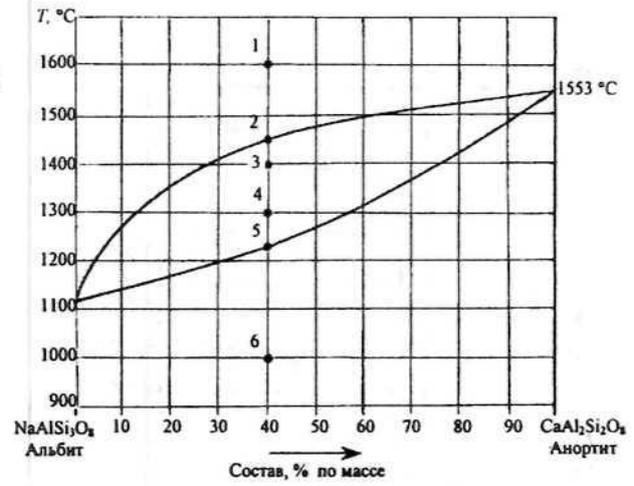


Рис.47. Бинарная система альбит - анортит

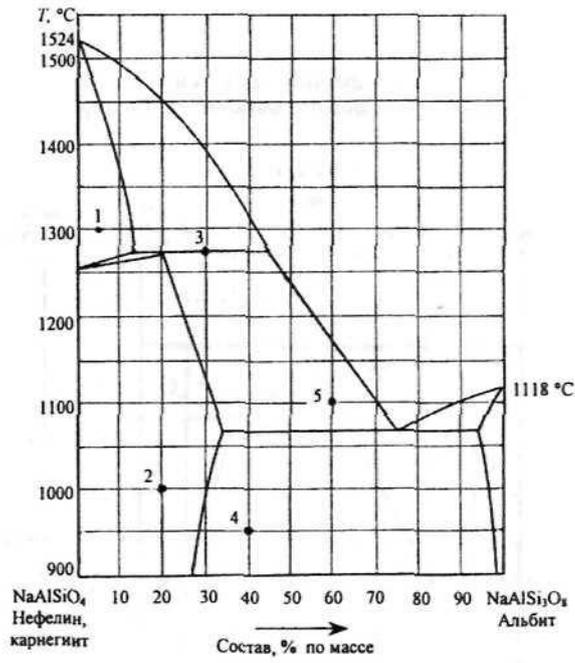


Рис.48. Система альбит – нефелин, карнегит

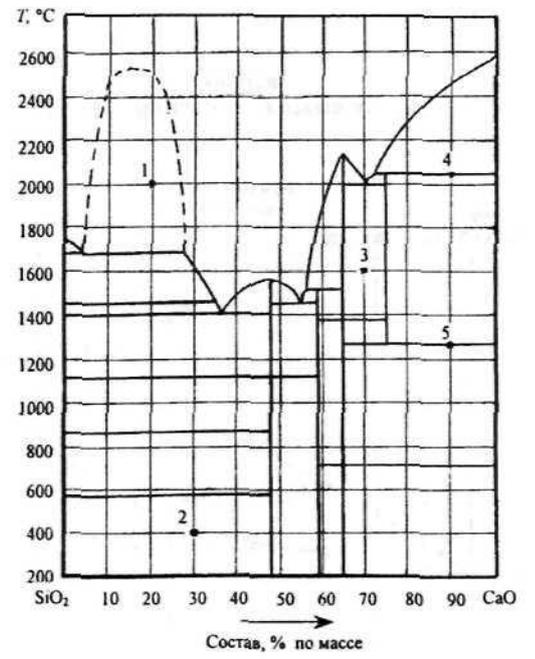


Рис.49. Система $\text{CaO} - \text{SiO}_2$

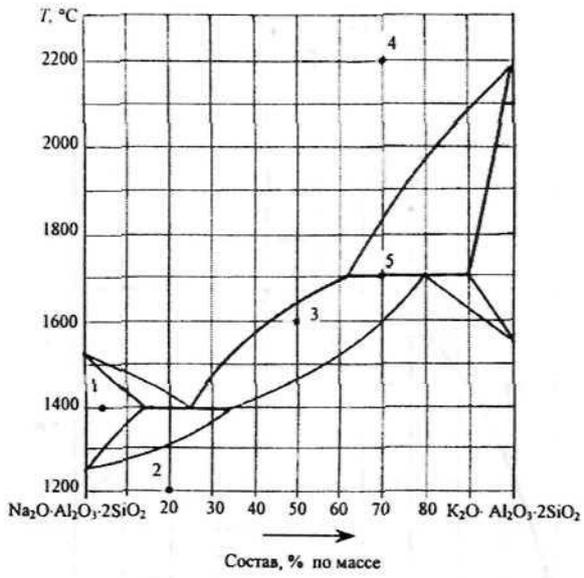


Рис.50. Система $\text{NaAlSiO}_4 - \text{KAlSiO}_4$

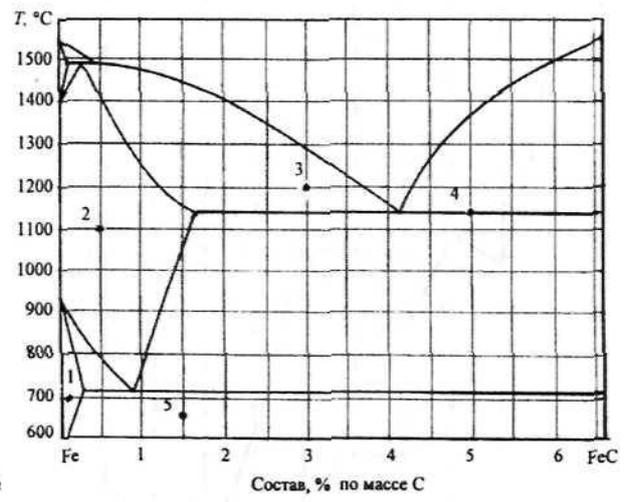


Рис.51. Система железо - углерод

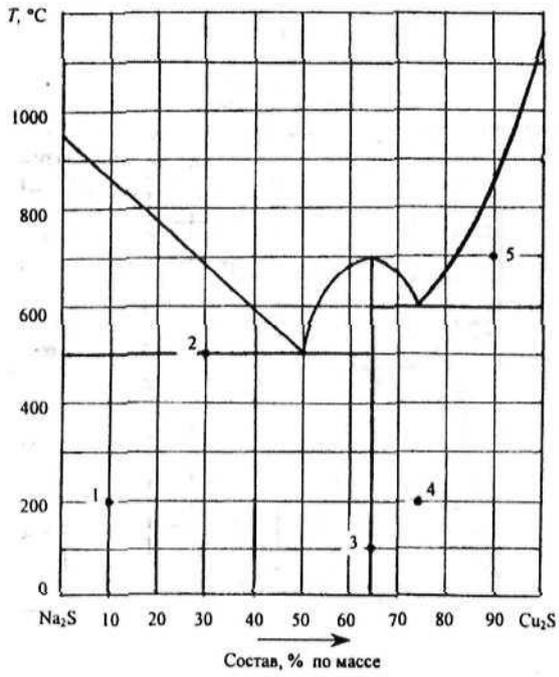


Рис.52. Система сульфид натрия – сульфид меди

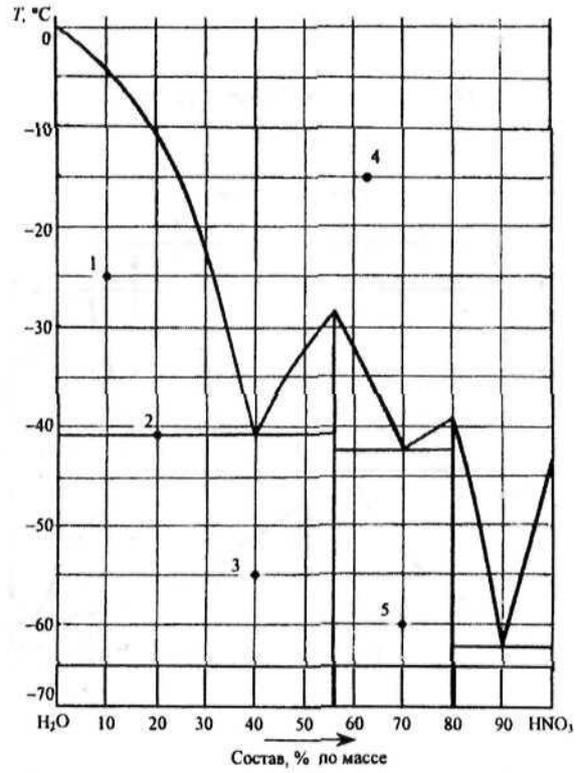


Рис.53. Система H_2O – HNO_3

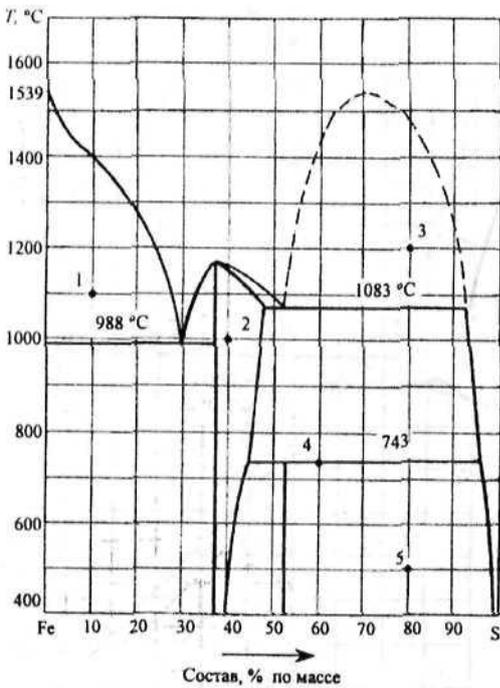


Рис.54. Система железо – сера

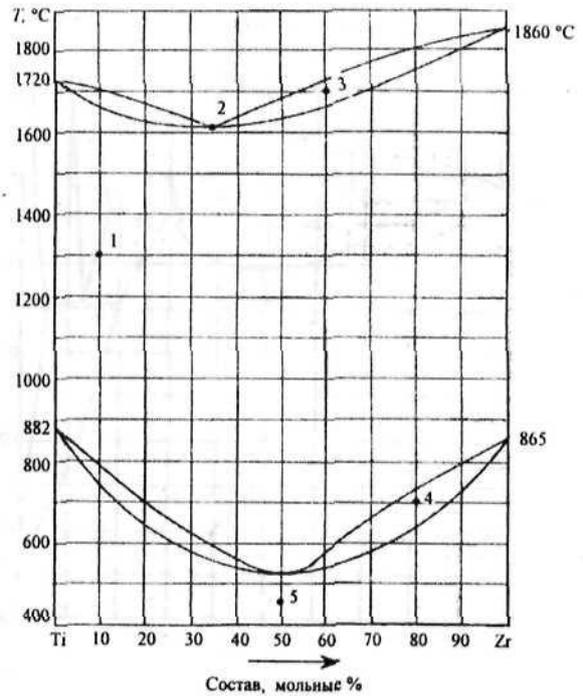


Рис.55. Система титан – цирконий

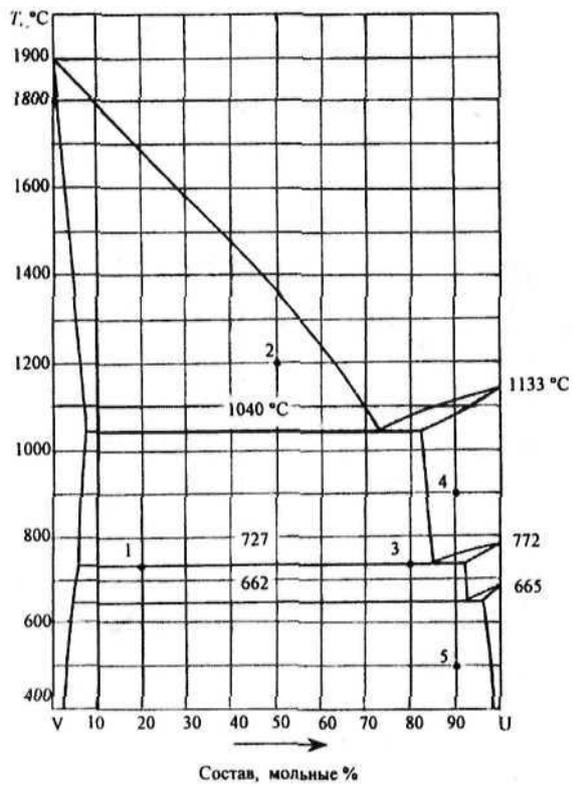


Рис.56. Система ванадий – уран

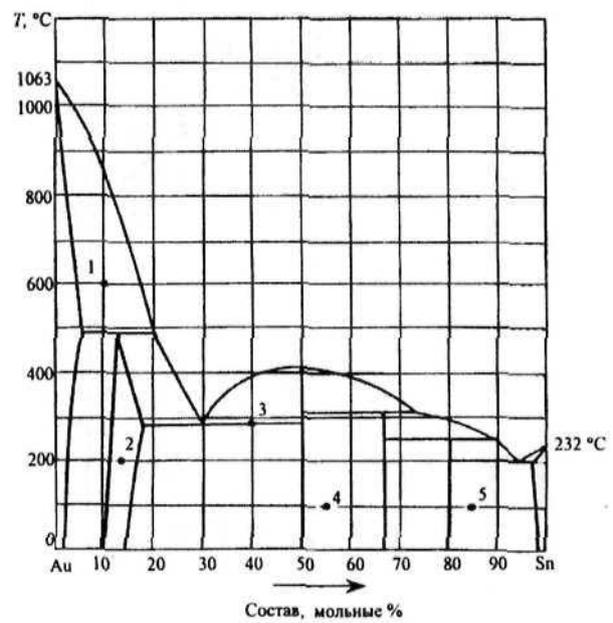


Рис.57. Система золото – олово

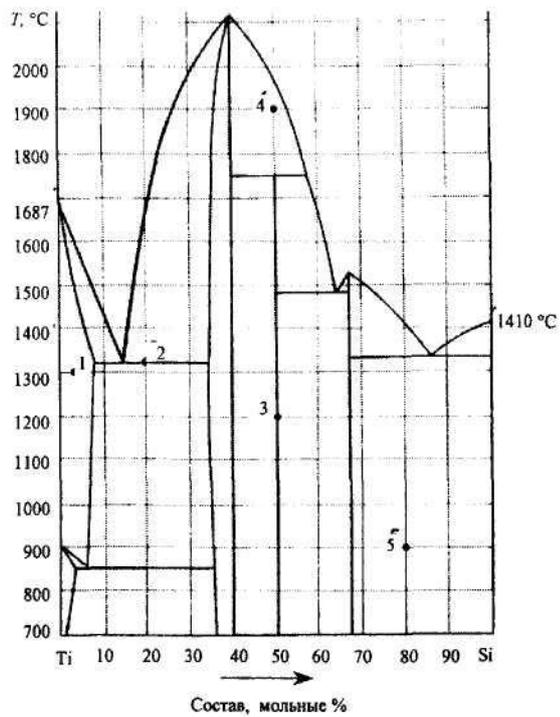


Рис.58. Система титан – кремний

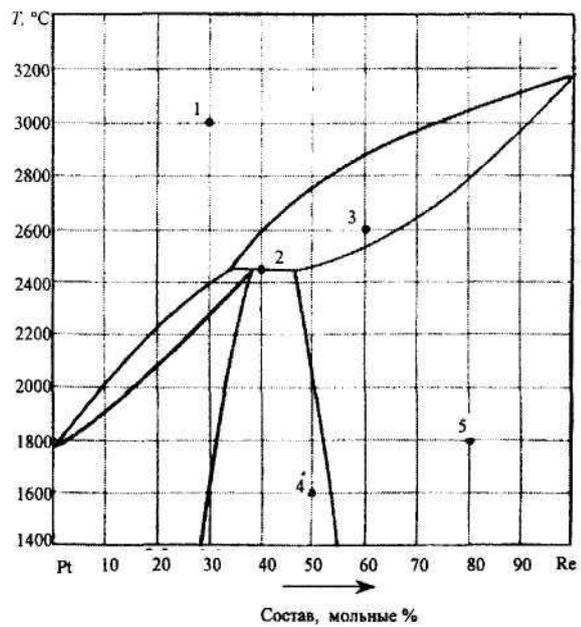


Рис.59. Система платина – рений

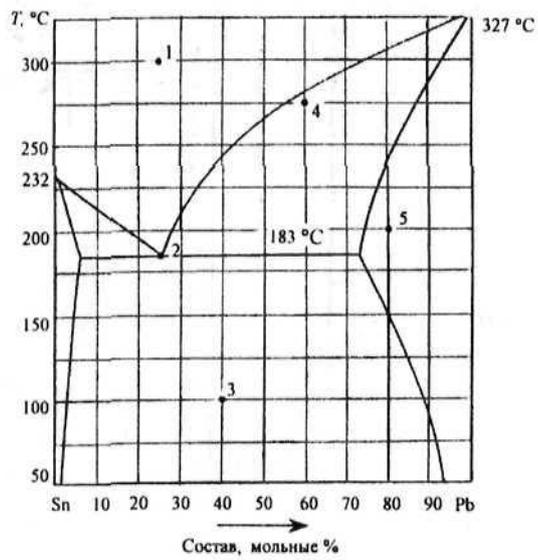


Рис.60. Система олово – свинец

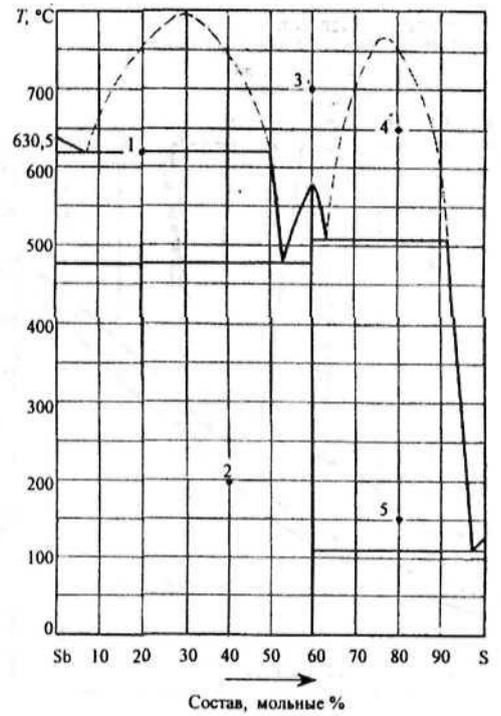


Рис.61. Система сурьма – сера

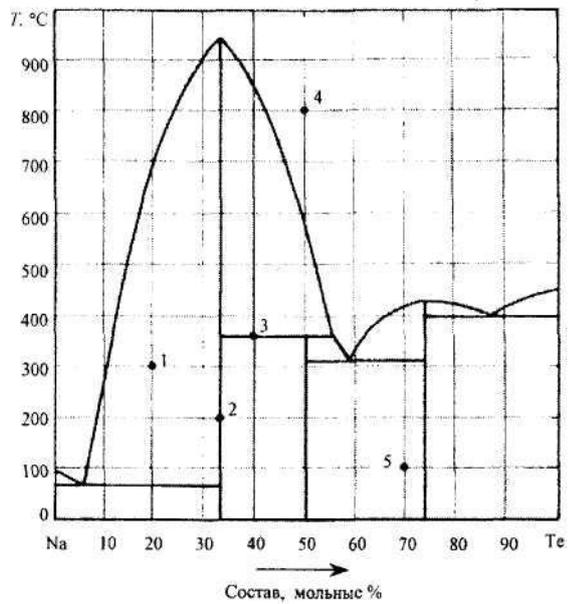


Рис.62. Система натрий – теллур

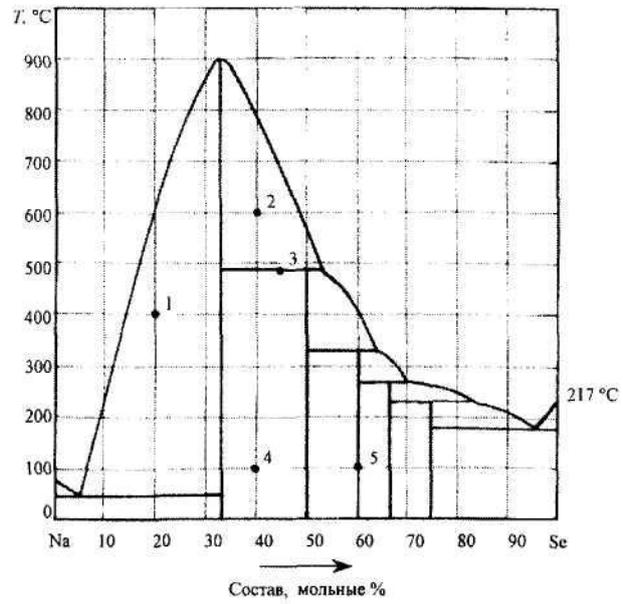


Рис.63. Система натрий – селен

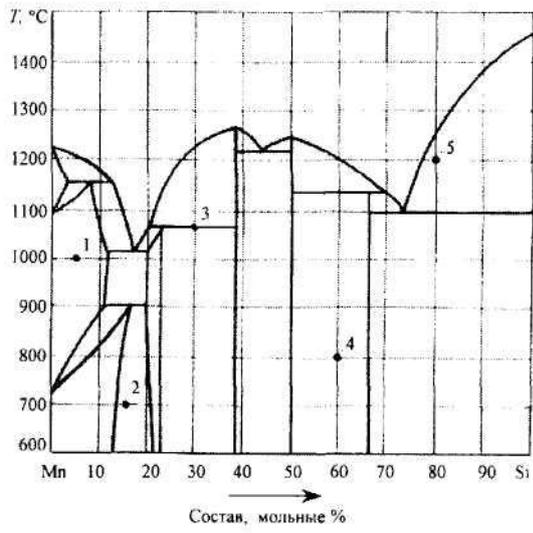


Рис.64. Система марганец – кремний

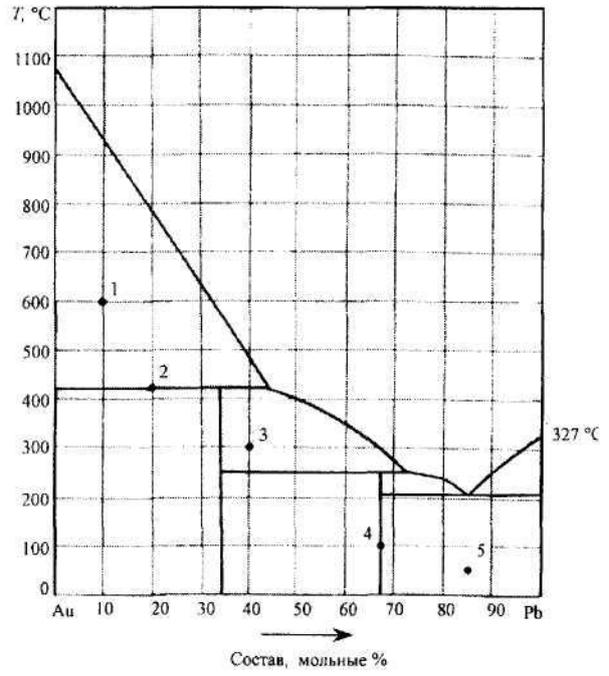


Рис.65. Система золото – свинец

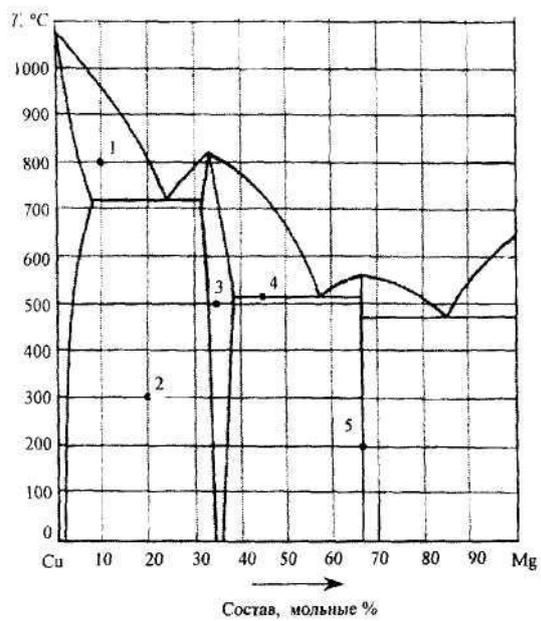


Рис.66. Система медь – магний

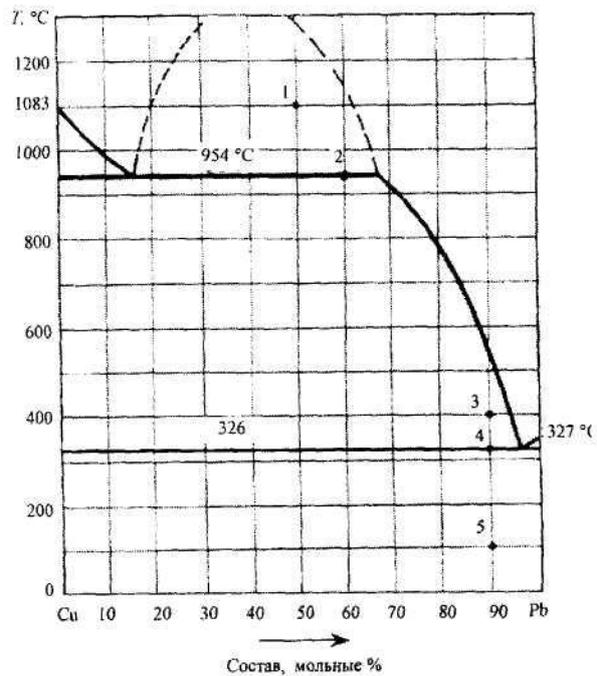


Рис.67. Система медь – свинец

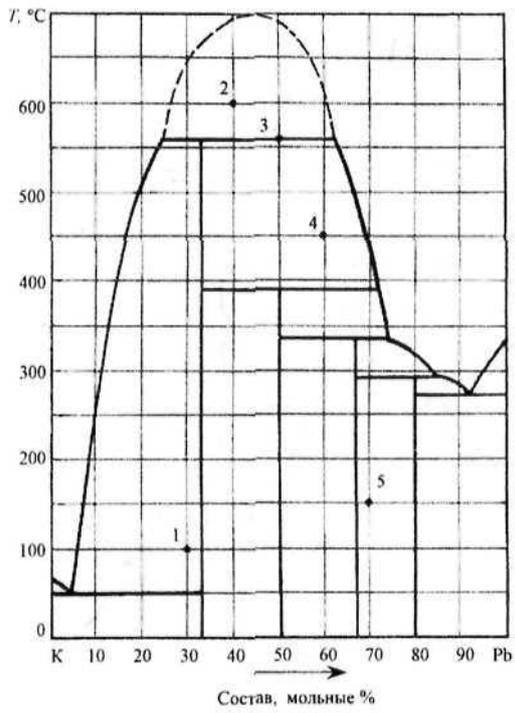


Рис.68. Система калий – свинец

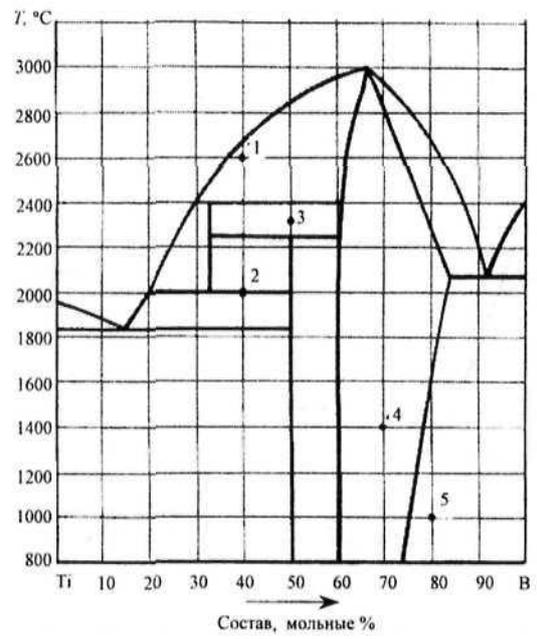


Рис.69. Система титан – бор

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

В основе физико-химического анализа как метода изучения реальных многокомпонентных систем, созданного и блестяще развитого благодаря работам 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 других. Появление новой или исчезновение наличной фазы изменяет свойства всей системы в целом, вызывает изломы и остановки на кривой зависимости физического свойства от состава или другого параметра состояния.

Принцип соответствия заключается в следующем: «Каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме состояния определенный геометрический образ». Располагая геометрическим образом, адекватно отражающим определенное сочетание свойств компонентов, т.е. типовыми диаграммами состояния, можно обнаружить эти свойства на диаграмме состояния исследуемой системы. Эта задача решалась при чтении диаграмм состояния. Можно решать и обратную задачу, цель которой заключается в построении диаграммы состояния, геометрия которой адекватно отражает заданную характеристику свойств системы. Решение этой задачи также требует знания типовых диаграмм.

Пример 2. Алюминий (температура плавления 658 °С) и кальций (816 °С), неограниченно растворимые друг в

друге в расплавленном состоянии, образуют два химических соединения: CaAl_2 , которое плавится конгруэнтно при 1079°C , а при температуре 549°C находится в равновесии с кальцием и жидкой фазой, содержащей 73 % по массе Ca, и CaAl_3 , которое разлагается при температуре 700°C на CaAl_2 и жидкость, содержащую 14 % Ca. При температуре 616°C жидкая фаза, содержащая 7,6 % Ca, находится в равновесии с кристаллами CaAl_3 и твердой фазой, содержащей примерно 0,7 % кальция. При 450°C кристаллический кальций испытывает полиморфное превращение.

Построить диаграмму состояния системы алюминий - кальций, обозначить поля, показать на изотермах треугольники Таммана.

Определить состав и количество находящихся в равновесии фаз при 600°C , если проба сплава была приготовлена путем смешения равных по массе навесок алюминия и кальция.

Как будет выглядеть микрошлиф этой пробы после охлаждения ее расплава до комнатной температуры?

Решение. Поскольку в условии задачи составы выражены в процентах по массе, рассчитаем состав химических соединений также в процентах по массе. Содержание кальция в CaAl_3 и CaAl_2 соответственно

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

$$\frac{40,08}{40,08 + 2 \cdot 26,98} = 42,62 \%,$$

где 40,08 и 26,98 - атомная масса кальция и алюминия соответственно.

Начнем построение диаграммы состояния, отложив в масштабе на отрезке оси абсцисс состав системы, а на оси ординат - температуру с учетом минимального и максимального ее значений, заданных в условии задачи. Затем проведем вертикальные прямые, соответствующие составам химических соединений, отметим точки плавления индивидуальных веществ этой системы (компонентов и химиче-70

ских соединений между ними), а также горизонталь - изотермы, отвечающие безвариантным равновесиям фаз в этой системе, укажем фигуративные точки этих фаз (рис.70, а). Соединив в подсистеме Al - CaAl₃ линиями произвольной формы точку плавления алюминия T_{d1} с точкой двойной эвтектики E₁, а точку плавления соединения CaAl₂, обозначенную T_s, с перитектической точкой P, а

затем эту точку с точкой E₁ получим линии ликвидус. В подсистеме CaAl₂ - Ca две линии ликвидус проведем из точек плавления этих веществ до точки двойной эвтектики E₂. Затем построим линию солидус T_{ддМ} и линию *Mn*, показывающую изменение растворимости кальция в алюминии в твердом растворе а (рис.70, б).

При обозначении фаз, находящихся в равновесии на полях диаграммы, мы руководствовались принятыми в типовых диаграммах стандартами и правилом фаз Гиббса. В данном случае приняты следующие обозначения: Ж - жидкая фаза (расплав); Si - химическое соединение CaAl₃, плавящееся с разложением при 700 °С; S₂ — химическое соединение CaAl₂, плавящееся конгруэнтно при 1079 °С; α-Ca и (З-Ca - кристаллические модификации кальция; а - твердый раствор внедрения кальция в алюминии.

Наклонные линии диаграммы соответствуют фазам' переменного состава, вертикальные прямые - фазам постоянного состава. На горизонтальных прямых в безвариантном равновесии находятся три фазы, между которыми протекают следующие реакции: при 700 °С разложение химического соединения CaAl₃ = Жр + CaAl₂, при 616 и 545 °С кристаллизуются эвтектики соответственно Ж_д = а - CaAl₃ и Ж[^] = CaAl₂ + Ca. При температуре 450 °С происходит полиморфное превращение кальция: α-Ca и (З-Ca. Вершины треугольников Таммана, построенные на изотермах диаграммы, соответствуют определяющим фазам, от количества которых зависит продолжительность температурных остановок на кривых охлаждения.

Проба сплава, содержащего 50 % по массе кальция и алюминия при температуре 600 °С (точка 1) представлена двумя находящимися в равновесии фазами: жидкой и кристаллами соединения CaAl₂. Состав этих фаз определим, проведя через точку 1 горизонтальную прямую (ноду) и используя одну степень свободы, которую имеет система в этой точке. Состав жидкой фазы соответствует точке 1'' на линии ликвидус: 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 ноды, противолежащих фигуративным точкам фаз. Длина ноды пропорциональна общей массе фаз: 73 - 43 » 30, а отрезки ноды 1''1 и 11 соответственно равны 23 (73 - 50) и 7 (50 - 43). Следовательно, относительное количество твердой фазы $(23/30)100 = 66,7\%$ от общей массы, а относительное количество жидкой $(7/30)100 = 23,3\%$.

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 CaAl₂. Поэтому на микрошлифе охлажденной пробы (рис.70, в) увидим хорошо образованные кристаллы этого соединения (примерно 70 % по массе). Оставшаяся часть поля шлифа будет занята эвтектикой, состоящей из смеси мелких кристаллов CaAl₁ и кальция, выделяющихся совместно из эвтектической жидкости при температуре конца кристаллизации пробы.

ЗАДАЧИ 76-100. По заданной характеристике конденсированной двухкомпонентной системы изобразить в масштабе диаграмму ее состояния, обозначить поля диаграммы. На изотермах изобразить треугольники Таммана, соответствующие протекающим фазовым реакциям. Дать характеристику системы (см. с.52-53). Состав систем в задачах **76-94** выражен в процентах по массе, а в задачах **95-100** в мольных (атомных) процентах. В скобках указаны тем-

пературы плавления (кристаллизации) индивидуальных веществ.

Задача 76. 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 полиморфное превращение. K_2MoO_4 имеет два полиморфных превращения: при 480 и 458 °C. Составы эвтектик 43 и 75 % K_2MoO_4 . Сколько кристаллов по массе и какого состава получится из 1 кг сплава, содержащего 20 % K_2MoO_4 при температуре 550 °C?

Задача 77. 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 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?

Задача 78. 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 БЮг претерпевает полиморфное превращение. Как будет выглядеть под микроскопом муллит, полученный при кристаллизации системы, содержащей 70 % Al_2O_3 ?

Задача 79. MgO (2800 °C) и SiO_2 (1710 °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. Сколько и каких кристаллов

можно получить из 3 кг расплава, содержащего 50 % MgO, охладив его до 1600 °C?

Задача 80. Fe (1535 °C) и Sb (630 °C) образуют два химических соединения: FeSb_2 и FeSb. Соединение FeSb_2 разлагается при 728 °C на жидкость, содержащую 93 % Sb, и 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-процентного содержания сурьмы. Сколько граммов FeSb можно получить при 850 °C из 100 г сплава, содержащего 75 % Sb?

Задача 81. Кобальт (1490 °C) и сурьма (630 °C) образуют два химических соединения: CoSb (1190 °C) и CoSb_2 , 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 при содержании Sb от 0 до 12 %. Сколько жидкости и какого состава будет содержать система из 60 % Sb при 1100 °C, если исходное количество ее 10 кг?

Задача 82. Рb (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?

Задача 83. Mg (651 °C) и Ni (1452 °C) образуют соединение MgNi_2 (1145 °C) и соединение Mg_2Ni , которое разлагается при 770 °C на жидкость, содержащую 50 % Ni, и MgNi_2 . Эвтектики содержат 23 % Ni (510 °C) и 89 % Ni (1080 °C). Какова масса кристаллов никеля, которую можно получить из 2 кг расплава, содержащего 95 % Ni при температуре 1150 °C?

Задача 84. Pd (1557 °C) и Рb (327 °C) образуют четыре химических соединения: PdPb_2 (454 °C), PdPb, разлагающееся при 495 °C на жидкость, содержащую 70 % Рb,

и Pb_3Pb_2 , также разлагающееся при $830\text{ }^\circ\text{C}$ на жидкость, содержащую 60 % Pb , и Pb_3Pb ($1240\text{ }^\circ\text{C}$). Твердые растворы образуются в интервале содержания свинца от 0 до 23 %. Эвтектические температуры равны 260, 450 и $1185\text{ }^\circ\text{C}$ и соответствуют составам эвтектик 95, 78 и 28 % Pb . Сколько граммов кристаллического свинца можно выделить из 2 кг расплава, содержащего 97 % Pb при $300\text{ }^\circ\text{C}$?

Задача 86. Нефелин $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ($1526\text{ }^\circ\text{C}$) и анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ($1550\text{ }^\circ\text{C}$) неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют при температуре $1302\text{ }^\circ\text{C}$ эвтектику, содержащую 45 % анортита, который кристаллизуется одновременно с твердым раствором, содержащим 35 % анортита. Нефелин при температуре $1243\text{ }^\circ\text{C}$ претерпевает полиморфное превращение и образует два твердых раствора: первый с максимальным содержанием примерно 6 % анортита при $1352\text{ }^\circ\text{C}$ находится в равновесии с жидкостью, содержащей 28 % анортита, и вторым твердым раствором, который содержит 15 % анортита, но может содержать до 35 % этого алюмосиликата. Построить кривую охлаждения жидкости, содержащей 20 % анортита, от 1600 до $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Задача 86. CaO ($2570\text{ }^\circ\text{C}$) и Al_2O_3 ($2050\text{ }^\circ\text{C}$) неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют четыре химических соединения. Одно из них ($3CaO \cdot Al_2O_3$) разлагается при температуре $1535\text{ }^\circ\text{C}$ на CaO и жидкость, содержащую 40 % Al_2O_3 . Остальные плавятся без разложения: $2CaO \cdot Al_2O_3$ при $1455\text{ }^\circ\text{C}$, $CaO \cdot Al_2O_3$ при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ и $CaO \cdot 2Al_2O_3$ при $1720\text{ }^\circ\text{C}$. Эвтектики образуются при температурах $1395\text{ }^\circ\text{C}$ (45 % Al_2O_3), $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (52 % Al_2O_3), $1590\text{ }^\circ\text{C}$ (68 % Al_2O_3) и $1700\text{ }^\circ\text{C}$ (81 % Al_2O_3). Каким должен быть состав расплава для получения из него кристаллов чистого Al_2O_3 ?

Задача 87. SiO_2 ($2020\text{ }^\circ\text{C}$) и CaO ($2570\text{ }^\circ\text{C}$) неограниченно растворимы в жидком состоянии и образуют три химических соединения: одно ($2CaO \cdot SiO_2$) разлагается при температуре $1500\text{ }^\circ\text{C}$ на жидкость, содержащую 60 %

CaO, и химическое соединение $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, другие два $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ плавятся без разложения при 1550 и 2090 °C соответственно. Эвтектики образуются при температурах 1450 °C (32 % CaO), 1480 °C (55 % CaO) и 2060 °C (78 % CaO). При 1480 °C SiO_2 претерпевает полиморфное превращение. Сколько кристаллов и какого состава можно получить из 1 кг расплава, содержащего 15 % CaO при температуре 1600 °C?

Задача 88. Железо (1535 °C) и цирконий (1857 °C) образуют химическое соединение Fe_3Zr_2 (1640 °C). Эти металлы кристаллизуются из расплава в составе ограниченных твердых растворов внедрения, содержащих до 8 % Zr и до 7 % Fe. Эвтектики кристаллизуются при 1330 °C (17 % Zr) и 1350 °C (83 % Zr). Каков состав наиболее легкоплавкого сплава в этой системе?

Задача 89. MnO (1800 °C) и SiO_2 (1710 °C) образуют два химических соединения: Mn_2SiO_4 , которое при температуре 1420 °C разлагается на MnO и жидкость, содержащую 33 % SiO_2 , и MnSiO_3 , которое при 1370 °C разлагается на SiO_2 и жидкость, содержащую 42 % SiO_2 . Эвтектика содержит 40 % SiO_2 и образуется при температуре 1295 °C. При 1700 °C SiO_2 находится в равновесии с двумя жидкими фазами, содержащими 53 и 95 % SiO_2 . При 1480 °C SiO_2 претерпевает полиморфное превращение. Определить, какие фазы находятся в равновесии в системе, содержащей 65 % SiO_2 , при температуре 1750 °C, каков состав и относительное количество этих фаз?

Задача 90. Ртуть (-39 °C) и кадмий (320 °C) образуют твердые растворы. При 188 °C система находится в безвариантном равновесии, которому соответствуют жидкость, содержащая 53 % Cd, твердый раствор на основе кадмия, содержащий 68 % Cd, и твердый раствор на основе ртути, содержащий 62 % Cd. При температуре -100 °C эти твердые растворы содержат соответственно 40 и 90 % Cd. Определить, какие кристаллы образует система, содержащая 30 % Cd, при 0 °C?

Задача 91. Магний (650 °С) и свинец (327 °С) образуют химическое соединение Mg_2Pb (550 °С). Жидкость, содержащая 67 % РЬ, при температуре 468 °С находится в равновесии с химическим соединением и твердым раствором, содержащим 23 % РЬ. Эвтектика образуется при температуре 250 °С, и содержит 95 % РЬ. Определить состав и количество кристаллов, образующихся при температуре 520 °С из сплава, содержащего 30 % РЬ.

Задача 92. Магний (650 °) и цинк (419 °С) образуют три химических соединения: $MgZn_2$, которое плавится без разложения при 590 °С; $MgZn$, которое разлагается при температуре 354 °С на $MgZn_2$ и жидкость, содержащую 55 % Zn; $MgZn_3$, разлагающееся при 380 °С на $MgZn_2$ и жидкость, содержащую 92 % Zn. Эвтектика содержит 96 % Zn и образуется при температуре 364 °С. Жидкость, содержащая 52 % Zn, при 340 °С находится в равновесии с $MgZn$ и твердым раствором, содержащим 8 % Zn. Можно ли выделить из расплава и в каких условиях индивидуальные кристаллы $MgZn$?

Задача 93. Магний (650 °С) и празеодим (932 °С) образуют два химических соединения: $MgPr$ (767 °С) и Mg_3Pr (798 °С), образующие друг с другом неограниченный твердый раствор замещения с минимальной температурой плавления 750 °С. Эвтектики содержат 22 % Pr (600 °С) и 92 % Pr (752 °С). В каких условиях из сплава $MgPr$ можно выделить кристаллы празеодима?

Задача 94. Никель (1452 °С) и сурьма (630 °С) образуют два химических соединения: Ni_5Sb_2 (1162 °С) и $NiSb$ (1160 °С). Система имеет три безвариантных равновесия: 1) при 1100 °С в равновесии с жидкостью, содержащей 32 % Sb, находятся два твердых раствора, содержащих 8 и 42 % Sb; 2) при 1072 °С в равновесии с жидкостью (52 % Sb) находятся два твердых раствора (48 и 60 % Sb); 3) при 616 °С в равновесии с жидкостью (95 % Sb) находятся $NiSb$ и Sb. В каких условиях (состав сплавов и температура) можно получить кристаллы $NiSb$?

Задача 95. 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 . В каких условиях (состав исходной жидкости и температура) из этой двухкомпонентной системы можно получить индивидуальные кристаллы?

Задача 96. 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 (17 % Ag) находится при 470 °C в равновесии с Mg и Mg_3Ag , а другая жидкая фаза (65 % Ag) при температуре 750 °C находится в равновесии с двумя твердыми растворами (60 и 72 % Ag соответственно). Сколько фаз и какого состава имеет система, содержащая 90 % Ag, при 700 °C?

Задача 97. NaF (995 °C) и NaAlF_4 (810 °C) образуют два химических соединения: Na_2AlF_5 (1025 °C) и $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{F}_{13}$, 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 (10 % NaAlF_4). При температуре 665 °C жидкость, содержащая 95 % NaAlF_4 , находится в равновесии с $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{F}_{13}$ и NaAlF_4 . Каков состав наиболее легкоплавкой системы?

Задача 98. SrO (1920 °C) и SiO_2 (1710 °C) образуют два химических соединения: $4\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$, разлагающееся при температуре 1740 °C на SrO и жидкость, содержащую 22 % SiO_2 , и $5\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (1605 °C). Эвтектическая жидкость содержит 55 % SiO_2 и при 1399 °C находится в равновесии с SiO_2 и $5\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2$. При температуре 1700 °C SiO_2 находится в равновесии с двумя жидкими фазами, со-

держащими 68 и 92 % SiO₂. Критическая температура растворения (точка Алексеева) 1813 °С. При температуре 1480 °С SiO₂ меняет кристаллическую модификацию. Пользуясь диаграммой состояния SiC₂ (см. раздел 3), определить название этих модификаций.

Задача 99. Литий (179 °С) и олово (232 °С) образуют три химических соединения, из которых одно, Li₃Sn, разлагается при температуре 320 °С на второе соединение Li₂Sn (474 °С) и жидкость, содержащую 80 % Sn. Третье соединение Li₄Sn плавится при 682 °С. Координаты эвтектических жидкостей следующие: 2 % Sn (175 °С), 35 % Sn (458 °С), 92 % Sn (214 °С). Построить диаграмму состояния.

Задача 100. Железо (1535 °С) и цинк (719,4 °С) образуют два химических соединения. Первое, Fe₅Zn₂, не выделяется в чистом виде и при температуре 765 °С находится в равновесии с двумя разными фазами, содержащими 25 % (твердая фаза) и 90 % (жидкая фаза) цинка. Второе, FeZn₇, при температуре 647 °С разлагается на твердый раствор, содержащий 83 % Zn, и жидкость (95 % Zn). При температуре 623 °С твердая фаза (23 % Zn) находится в равновесии с твердыми растворами (18 и 80 % Zn). При температуре 419 °С жидкость, содержащая 99 % Zn, находится в равновесии с цинком и твердым раствором (92 % Zn). При 900 °С железо претерпевает полиморфное превращение. Какие кристаллы образуются из сплава, содержащего 10 % цинка, при 500 °С?

4. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Свойства трехкомпонентных систем определяются в общем случае четырьмя независимыми переменными: двумя внешними (давление и температура) и двумя переменными, характеризующими содержание любых двух компонентов из трех в процентах или долях единицы, т.е. состав системы. Если давление в системе постоянно, число пере-80

менных 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 в треугольнике и чисел на его сторонах, характеризующих процентное содержание, нетрудно определить состав соответствующих каждой стороне двухкомпонентных систем и любой трехкомпонентной системы. При этом используется одно из свойств концентрационного треугольника, согласно которому любая прямая, параллельная его стороне, есть геометрическое место точек с постоянным содержанием компонента, расположенного в вершине, противоположащей этой стороне. Проведя через заданную внутри треугольника точку прямые, параллельные его сторонам, и используя деления, можно определить содержание всех трех компонентов в данной системе. Например, в точках 1, 2 и 3 (рис.71) содержание компонентов следующее, %:

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

Другим важным свойством концентрационного 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, 2 и 3, лежащих на луче, проведенном из вершины треугольника *A* (рис.71), отношение концентраций компонентов *B* и *C* постоянно и равно 2/1, причем

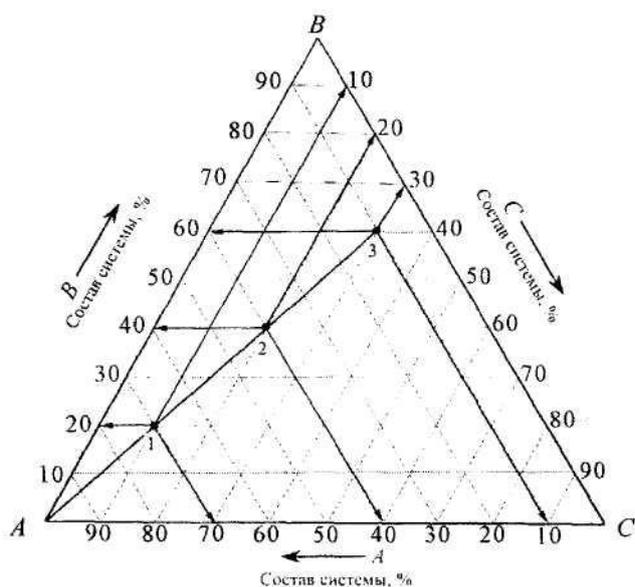


Рис. 71. Концентрационный треугольник

по мере удаления точки от вершины A по лучу содержание компонента A в трехкомпонентной системе уменьшается, а содержание компонентов B и C растет. Это правило применяется для определения изменения состава жидкой фазы, насыщенной одним из компонентов (в данном случае компонентом A).

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, а грани - состояние трех соответствующих бинарных систем AB , AC и BC . Геометрические элементы внутри призмы отражают состояние трехкомпонентной системы.

На рис.72 изображена 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 ликвидус, расположенные на гранях призмы бинарных систем и пересекающиеся в точках двойных эвтектик p, q, r (см. рис.30). В трехкомпонентной системе каждая пара этих линий служит границей поверхностей $A_p o, B_p o q$ и C, \wedge , показывающих, как и ликвидус бинарных систем, температуру начала кристаллизации одного из компонентов, соответственно

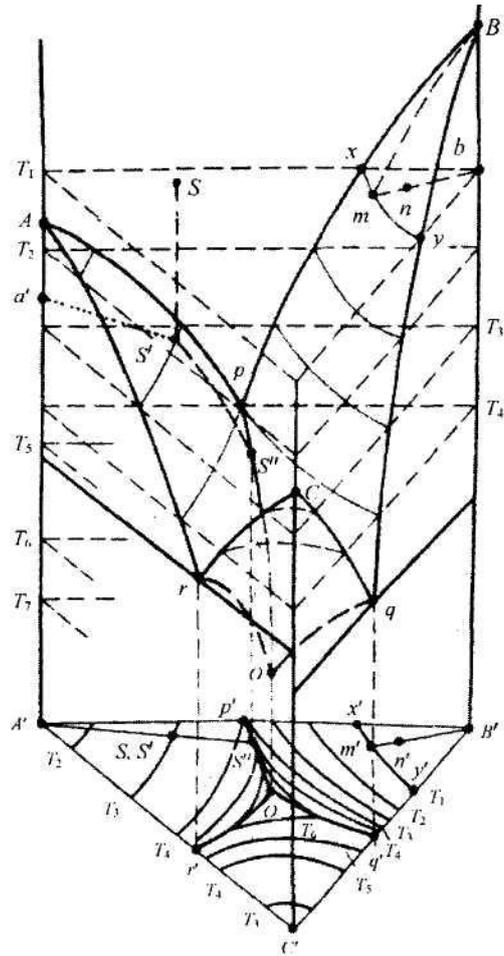


Рис.72. Треугольная объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы с одной тройной эвтектикой и ее проекция на плоскость концентрационного треугольника

A , B или C , а также состав жидкой фазы, насыщенной этим компонентом.

Точкам двойных эвтектик p , q и $г$ в трехкомпонентной системе соответствуют линии двойных эвтектик pO , qO и $Ю$, показывающие изменение состава жидкой фазы, насыщенной двумя компонентами (соответственно A и B , B и C , A и C) и являющиеся линиями пересечения каждой из двух поверхностей ликвидус. 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 $F = 3 + 1 - \Phi$. Его следствия для трехкомпонентных систем:

- **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 ликвидус на 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 ликвидус;

- **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 плоскость, на которой рас-

положены фигуративные точки фаз постоянного состава, находящихся в равновесии при соответствующей постоянной температуре. Например, при температуре T_q (рис.72), соответствующей точке тройной эвтектики O , число степеней свободы $F = 0$ и из жидкости, насыщенной тремя компонентами, происходит совместная кристаллизация этих компонентов по уравнению $J_0 = A + B + C$. Температура остается постоянной до тех пор, пока не закончится кристаллизация.

Изометрическая проекция объемной диаграммы, 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. При этом в его вершины проектируются все точки, соответствующие фазовым превращениям индивидуальных компонентов, например, точки плавления, численные значения которых указываются при вершинах.

На стороны треугольника проектируются все геометрические элементы бинарных систем, расположенных на гранях призмы (линии ликвидус, солидус, точки, отвечающие составу химических соединений, точки двойных эвтектик и перитектик и т.д.). В данном примере (рис.72) проектируются лишь линии ликвидус и точки двойных эвтектик. На этих линиях стрелками указывают направление падения температуры, а числами - температуры, отвечающие точкам двойных эвтектик.

На внутреннюю плоскость треугольника проектируются все геометрические элементы диаграммы состояния трехкомпонентной системы: поверхности ликвидус, 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 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 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, можно 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 здесь рассмотрены типовые диаграммы или диаграммы состояния простейших реальных систем.

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

Точки A' , B' и C' на плоской диаграмме соответствуют компонентам системы, 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_i являются проекциями сечений объемной диаграммы изотермическими плоскостями при соответствующих температурах.

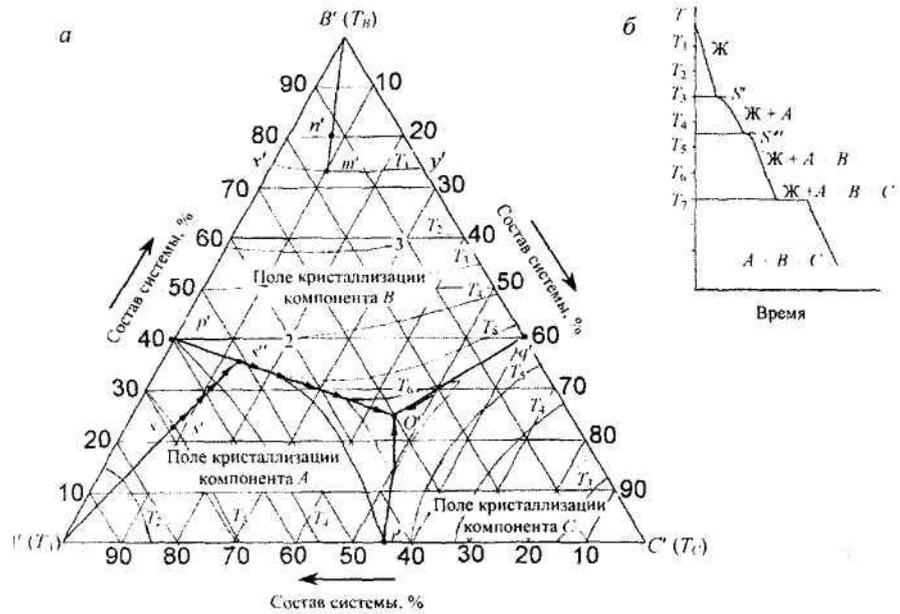


Рис. 73. Проекция объемной диаграммы состояния на плоскость концентрационного треугольника (а) и кривая охлаждения системы S (б)

Пользуясь объемным и плоским изображением этой диаграммы (рис.72 и 73), определим изменения (путь кристаллизации) в системе заданного исходного состава, отвечающего точке s и ее проекции s' (примерно 68 % компонента A , 24 % B и 8 % C). В точке s , висящей над поверхностью ликвидус объемной диаграммы, система представлена одной жидкой фазой, состав которой такой же, как и исходный состав системы. Число степеней свободы в этой точке объемной диаграммы $F = 3 + 1 - 1 = 3$, т.е. можно произвольно менять процентное содержание двух компонентов и температуру жидкой фазы. Точка s располагается на изотермической плоскости, отвечающей заданной температуре T_i , и на этой плоскости число степеней свободы

$F = 3 - 1 = 2$, так как в пределах этой плоскости произвольно можно выбирать значения лишь двух переменных - процентного содержания двух компонентов. При охлаждении системы точка s перемещается вниз по вертикальной прямой, перпендикулярной плоскости концентрационного треугольника, проектируясь на нем в точке s' , соответствующей исходному составу системы.

Кристаллизация жидкой фазы начнется при температуре T_3 , при которой точка s коснется поверхности ликвидус. Жидкость насыщается компонентом A , и в ней появляются первые следы кристаллов этого компонента. Фигуративные точки фаз при этой температуре a' и s' (см. рис.72) соединяются прямой (нодой или коннодой), длина которой по правилу рычага пропорциональна общей массе фаз. При дальнейшем охлаждении системы ее фигуративная точка перемещается в объеме диаграммы, расположенном под поверхностью ликвидус. Поскольку при этом из жидкости, насыщенной компонентом A , выделяются кристаллы этого компонента, состав жидкой фазы непрерывно изменяется по линии $s's''$, расположенной на поверхности ликвидус. 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 ноды, противолежащих фигуративным точкам этих фаз, можно вычислить их количество в процентах от общей массы системы. Например, при температуре, при которой жидкость насыщается компонентом B (фигу-

ративная точка жидкой фазы s'' расположена на линии двойной эвтектики), количество жидкой фазы пропорционально длине отрезка $A's'$, количество кристаллов компонента A — длине отрезка $s's''$, а компонент B присутствует лишь в виде следов.

Дальнейшее понижение температуры в системе сопровождается выделением из жидкости двойной эвтектики, состоящей из кристаллов компонентов A и B , что сопровождается уменьшением содержания этих компонентов в жидкой фазе и, следовательно, ростом содержания в ней компонента C . На диаграмме подобное изменение состава жидкости происходит по линии двойной эвтектики $s''O'$ в направлении, указанном стрелками.

В точке тройной эвтектики O' жидкая фаза насыщается и третьим компонентом, в результате чего из нее при температуре T_V выделяется тройная эвтектика, состоящая из кристаллов 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.

При температуре ниже T_V в системе остаются три твердые фазы (компоненты A , B и C), и ее температура может снова понижаться ($F = 3 + 1 - 3 = 1$).

Рассмотрим типовые диаграммы состояния простейших трехкомпонентных систем с постоянным составом твердых фаз.

Рис.74. Диаграмма состояния 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 кристаллических модификаций, подобна уже рассмотренным (см. рис.72 и 73).

Рис.75. В этой системе два компонента, в данном случае A и C , образуют одно двойное химическое соедине-

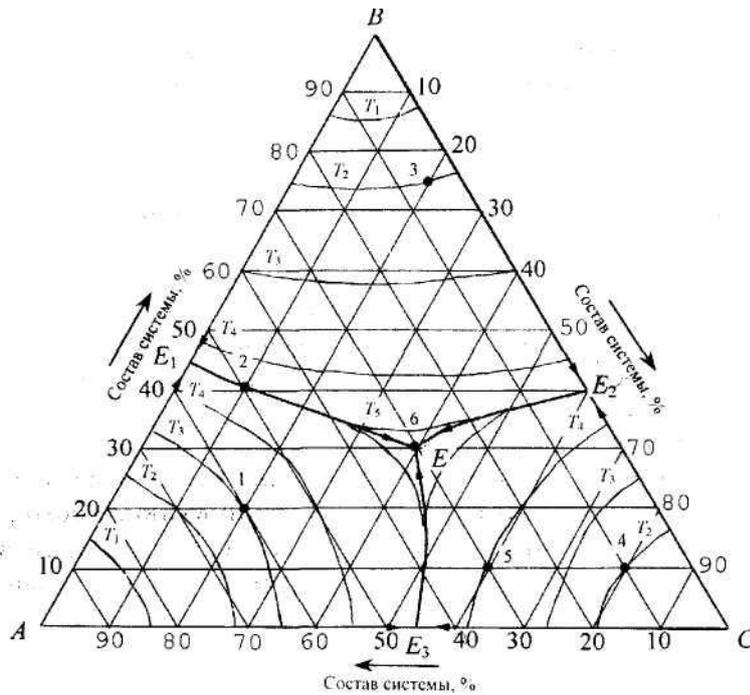


Рис. 74. Трехкомпонентная система с одной точкой тройной эвтектики

ние S (или A_4C_6) с конгруэнтной точкой плавления, содержащее 40 % компонента A и 60 % C. Это соединение является индивидуальным веществом и делит двухкомпонентную систему AC на две простейших бинарных подсистемы AS и SB с точками двойных эвтектик соответственно 1?4 и 2?з (см. рис.33), а трехкомпонентную систему - на две простейших тройных подсистемы ABS и SBC с точками тройных эвтектик E/ 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

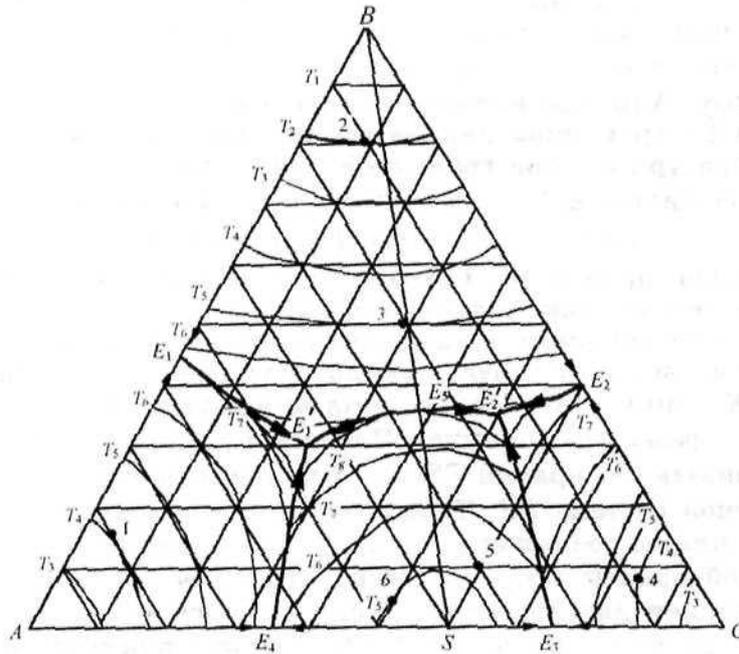


Рис. 75. Трехкомпонентная система с одним двойным химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

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 дополнительного уравнения уменьшает на единицу число степеней свободы системы и точке, выражающей состав соединения, а также в точках, расположенных на соединительных линиях. Помимо разделения сложной диаграммы на простые (треугольники Алькемаде), 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. На рис.75 к ним относятся линии двойных эвтектик $E_1E'_1$, $E_2E'_2$, $E_3E'_3$, $E_4E'_4$ и E/E'_2 . По правилу Алькемаде, точке пересечения соединительной прямой с граничной линией соответствует максимальная температура на этой граничной линии. Например, на граничной линии E/E'_2 в соответствии с этим правилом температура максимальна в точке $E\mathcal{S}$ на пересечении с соединительной прямой BS и понижается от этой точки в двух направлениях, как показано стрелками

Следует иметь в виду также, что на соединительной прямой число степеней свободы уменьшено на единицу ($F = K - \Phi$) и в точке $E\mathcal{S}$, в которой в равновесии находятся три фазы, равно нулю. Поэтому точку $E\mathcal{S}$ можно рассматривать на прямой BS как точку двойной эвтектики в бинарной системе BS . Таким образом, если исходный состав сплавов совпадает с точками, лежащими на соединительной прямой BS , то их кристаллизация заканчивается выделением двойной эвтектики, состоящей из кристаллов B и S по реакции $Ж_{\mathcal{E}} = B + S$. 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 сплавов располагается в треугольнике ABS , их кристаллизация заканчивается в точке тройной эвтектики E' , 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 .

Рис.76. Два компонента этой системы A и C образуют двойное химическое соединение 5, плавящееся, в отличие от предыдущей системы (см. рис.75), инконгруэнтно, т.е. с разложением. Бинарная система подобного типа была дана на рис.34. Точки двойных эвтектик E_1 , E_2 и E_3 на диаграмме показывают составы жидких фаз, насыщенных

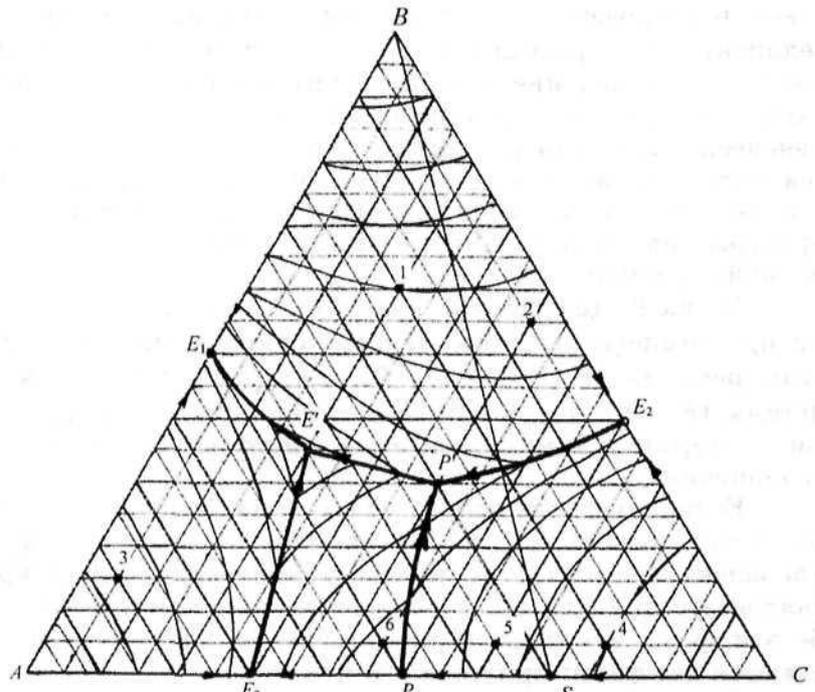


Рис.76. Трехкомпонентная система с одним двойным химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно

двумя твердыми фазами, соответственно L 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 Алькемаде и указано стрелками. Рассмотрим процессы, протекающие на каждой из них. На линиях двойных эвтектик ($\Phi = 3$, $F = 1$) $3K_{E1S} = A + B$; $Ж_{E2P} = B + C$;

$Ж_{E1E} = A + S$; $Ж_{,,E} = B + S$. Пятая линия pP называется реакционной. Как и перитектическая точка p в **би-нарной** системе AC , показывающая состав жидкости, спо-

собной реагировать с компонентом C , образуя химическое соединение S по реакции $\mathcal{J}_{p,r} + C = S$, реакционная линия показывает изменение состава перитектической жидкости в ходе той же самой реакции $\mathcal{J}_p - p + C = S$. Так как в равновесии при этом находятся три фазы, у системы остается одна степень свободы и температура при протекании этой реакции может меняться. Направление падения температуры на реакционной линии принято показывать двойной стрелкой.

Точка P диаграммы называется реакционной, так как при температуре, отвечающей точке T_p , протекает фазовая реакция $\mathcal{J}_p + C = S + B$. Безвариантное состояние системы ($F = 3 + 1 - 4 = 0$) продолжается до тех пор, пока при изотермическом охлаждении системы число фаз не уменьшится.

Если исходный состав сплавов находится на соединительной прямой BS , то в точке P в реакции участвуют эквивалентные массы перитектической жидкости и кристаллов компонента C . В результате при температуре T_p обе эти фазы исчезают, кристаллизация заканчивается и остаются две фазы: кристаллы S и B .

Если исходный состав сплавов располагается в треугольнике SBC , кристаллизация их заканчивается также при температуре T_p , так как в этом случае при избытке кристаллов компонента C в результате реакции исчезает жидкая фаза и остаются три твердые фазы: S , B и C .

Если исходный состав сплавов находится в треугольнике ABS , то их 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: $\mathcal{J}_{E'} = A + B + S$.

Рис.77. Компоненты системы образуют одно тройное химическое соединение S с конгруэнтной точкой плавления. Соединительные линии AS , BS и CS делят эту диаграмму на три треугольника Алькемаде, каждый из которых представляет простейшую подсистему с одной точкой

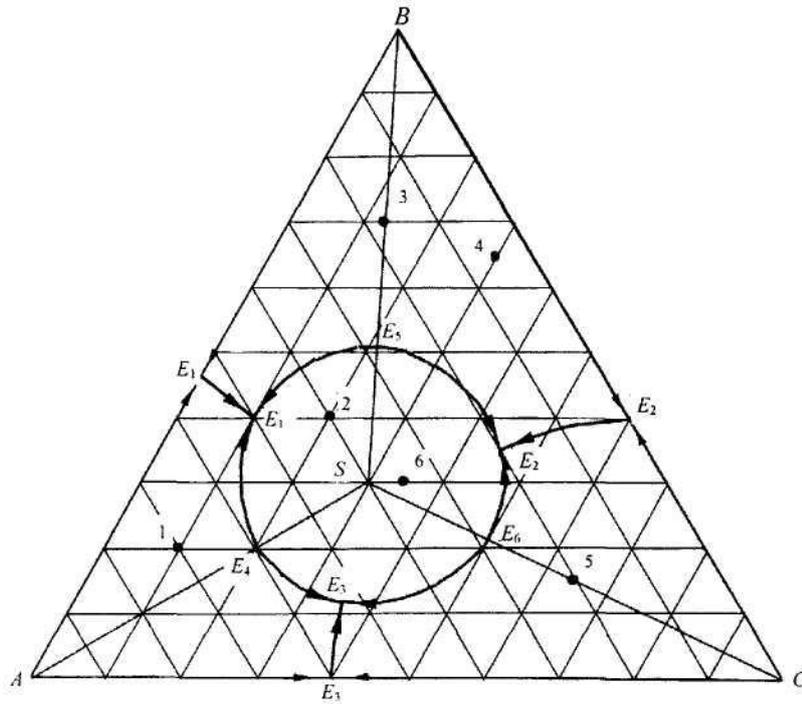


Рис.77. Трехкомпонентная система с одним тройным химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

тройной эвтектики. По правилу Алькемаде, в точках E^A , E^B и E^C температуры на граничных линиях максимальны и уменьшаются в обе стороны от этих точек. Эти же точки показывают состав эвтектических жидкостей в соответствующих бинарных подсистемах при температурах конца их кристаллизации.

Рис.78-80. Компоненты систем A, B и A, C образуют два двойных химических соединения (рис.78 и 79). Проводя соединительные линии, можно также разделить эти диаграммы на несколько простейших подсистем с соответствующими точками тройных эвтектик. Так же читается и диаграмма состояния системы (рис.80), в которой компоненты образуют три двойных химических соединения.

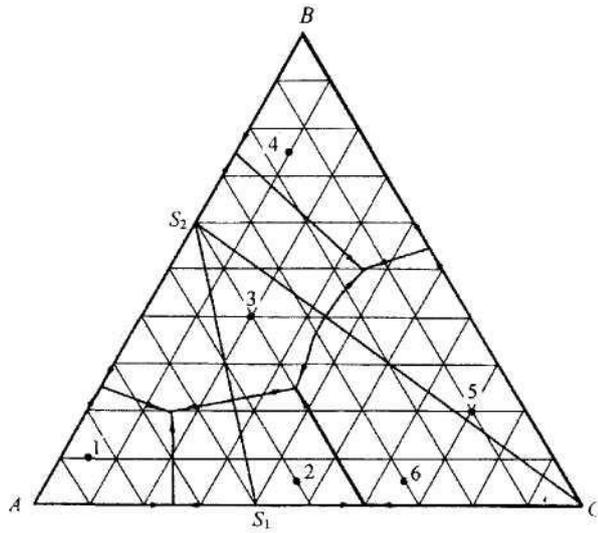


Рис.78. Трехкомпонентная система с двумя двойными химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно (тип I)

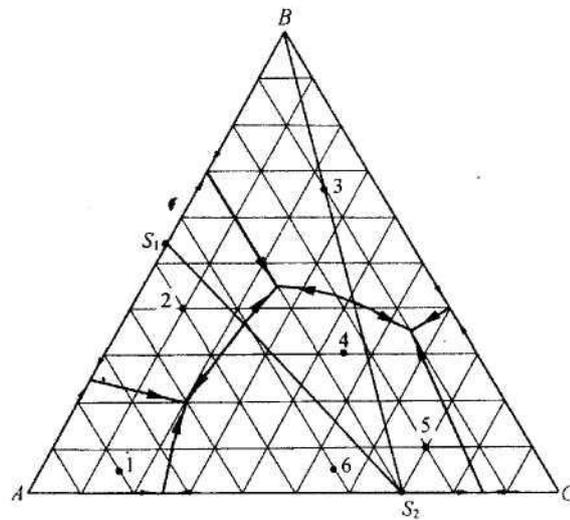


Рис.79. Трехкомпонентная система с двумя двойными химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно (тип II)

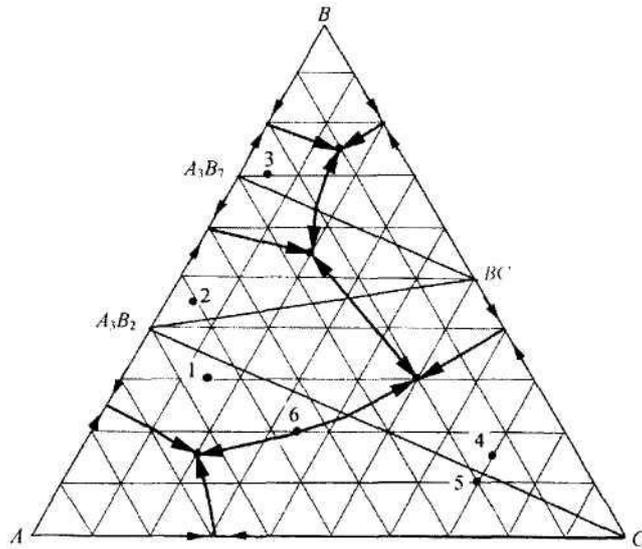


Рис.80. Трехкомпонентная система с тремя двойными химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно

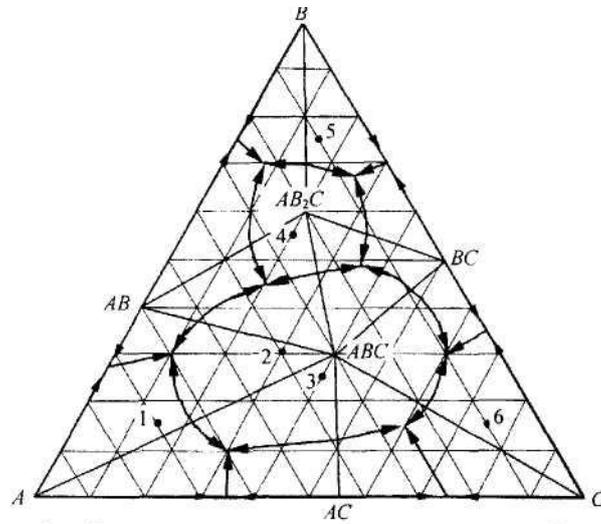


Рис.81. Трехкомпонентная система с двумя тройными химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно

Рис.81. В этой несколько более сложной системе компоненты образуют три двойных и два тройных химических соединения. Соединительные прямые, построенные на диаграмме, позволяют сориентироваться в рельефе ее поверхности, используя правило Алькемаде, а также упростить ее чтение, разделив на восемь треугольников, каждый из которых является простейшей подсистемой с точкой тройной эвтектики.

ЗАДАЧИ 101-132. Перечертив диаграмму, обозначить ее поля, 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 систем). Показать стрелками направление

Таблица 4

Задача	Рисунок	Точки	Задача	Рисунок	Точки
101	74	1-3	117	87	1-3
102	75	1-3	118	88	1-3
103	76	1-3	119	89	1-3
104	77	1-3	120	82	1-3
105	78	1-3	121	83	1-3
106	79	1-3	122	84	1-3
107	80	1-3	123	85	1-3
108	81	1-3	124	86	1-3
109	74	4-6	125	87	4-6
110	75	4-6	126	88	4-6
111	76	4-6	127	89	4-6
112	77	4-6	128	82	4-6
113	78	4-6	129	83	4-6
114	79	4-6	130	84	4-6
115	80	4-6	131	85	4-6
116	81	4-6	132	86	4-6

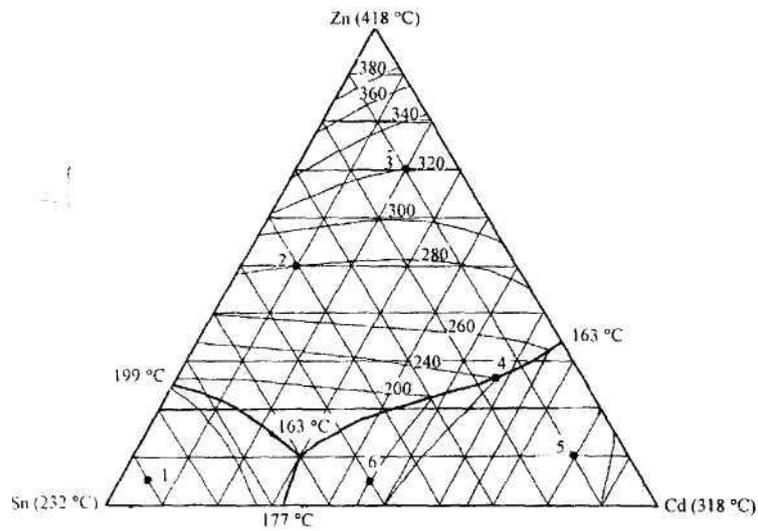


Рис.82. Система Zn – Sn – Cd (состав выражен в мольных процентах)

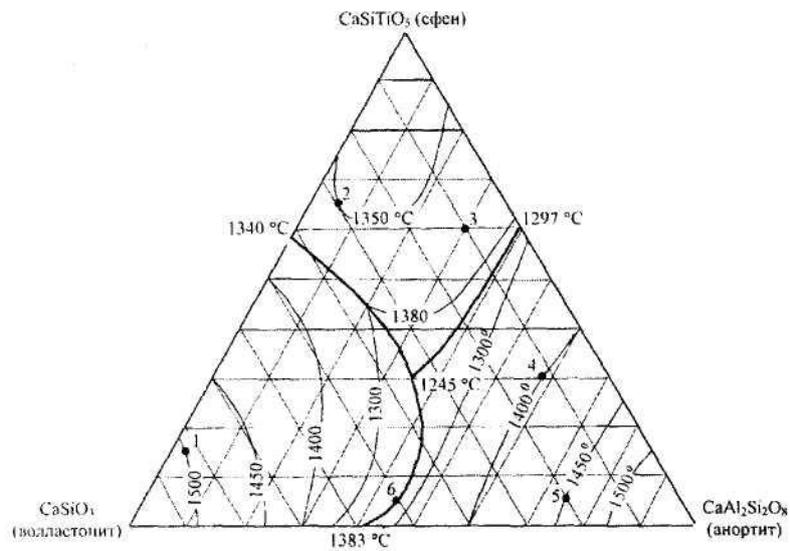


Рис.83. Система сфен – волластонит – анортит (состав выражен в процентах по массе)

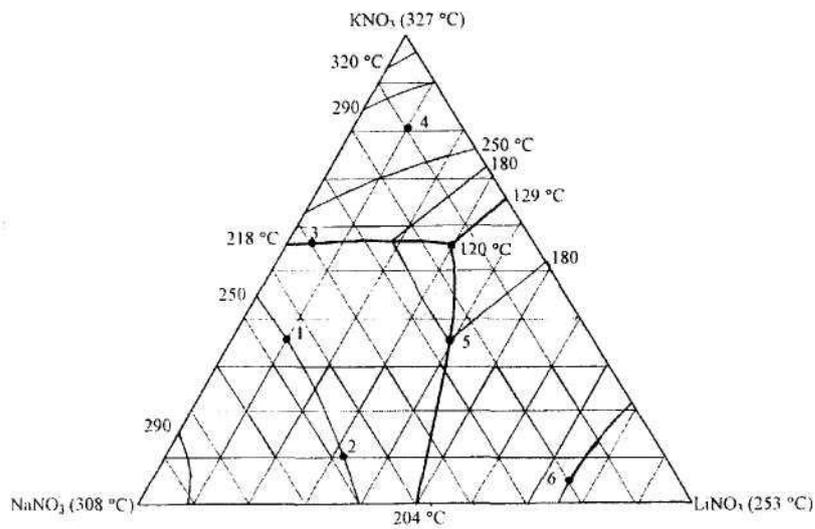


Рис.84. Система $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{LiNO}_3$ (состав выражен в процентах по массе)

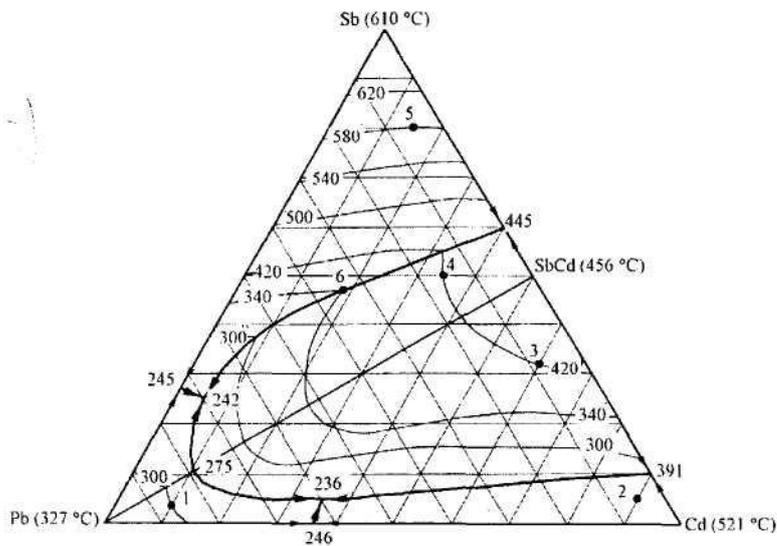


Рис.85. Система $\text{Sb} - \text{Pb} - \text{Cd}$ (состав выражен в процентах по массе)

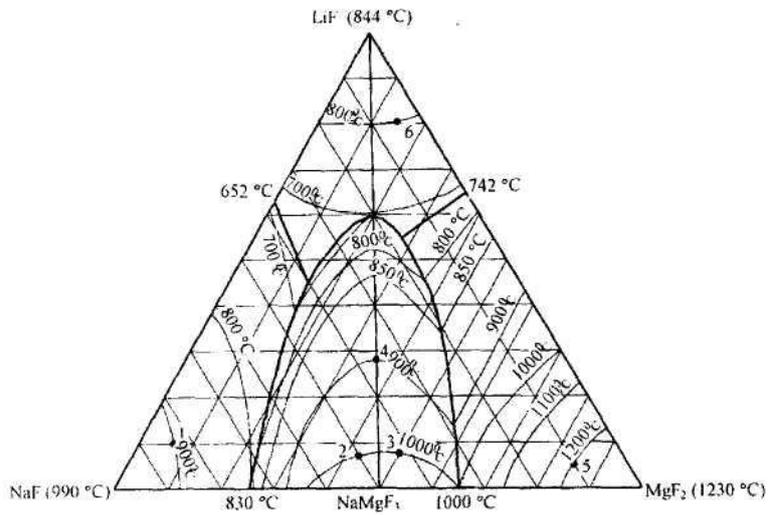


Рис.86. Система $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{MgF}_2$ (состав выражен в мольных процентах)

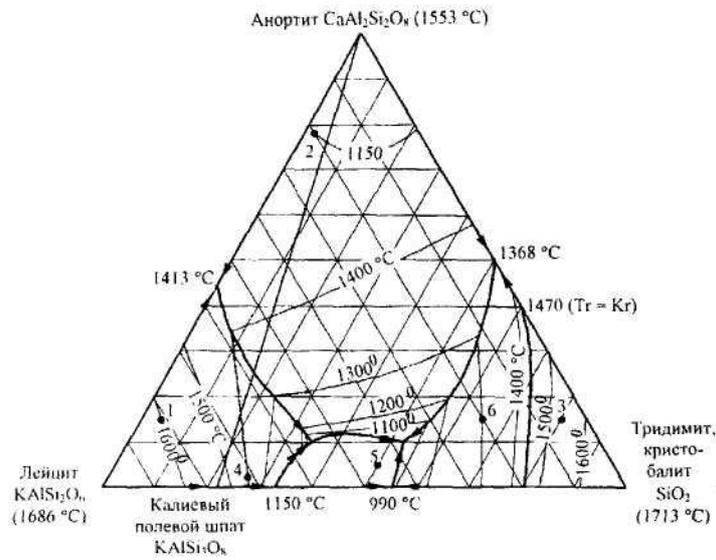


Рис.87. Система анортит – лейцит – тридимит, кристобалит (состав выражен в процентах по массе)

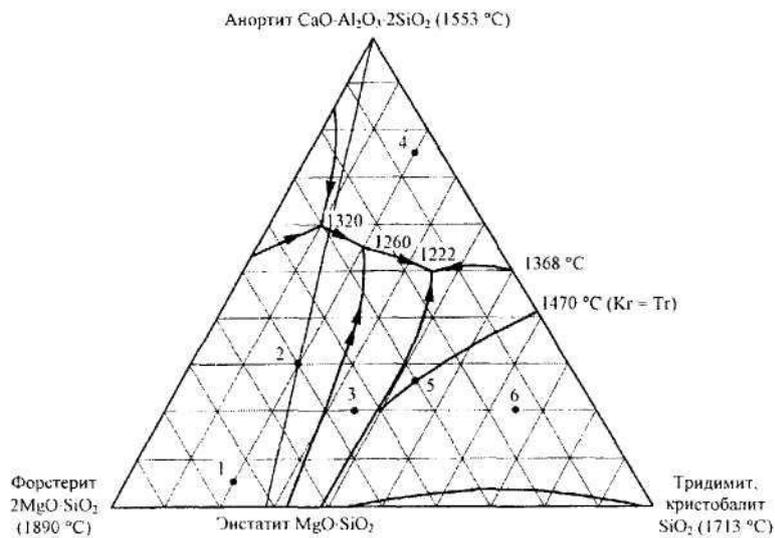


Рис.88. Система анортит – форстерит – тридимит, кристобалит (состав выражен в процентах по массе)

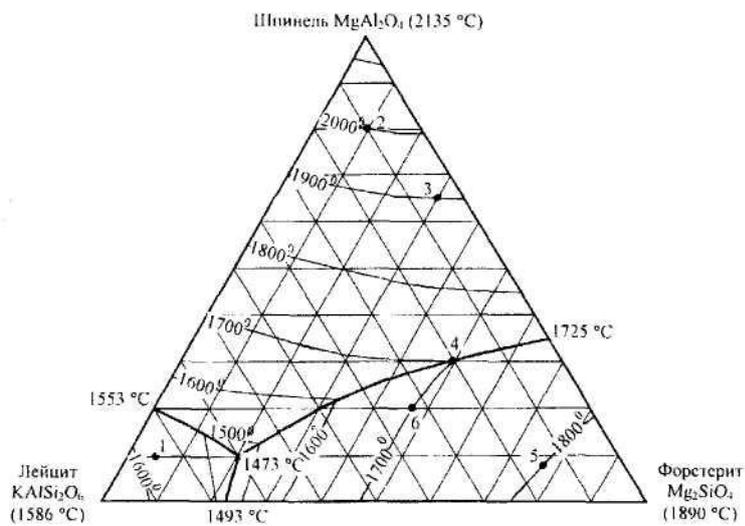


Рис.89. Система шпинель – лейцит – форстерит (состав выражен в процентах по массе)

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 точках, описать путь кристаллизации этих сплавов и построить кривые охлаждения, указав на каждом их участке находящиеся в равновесии фазы. Исходные данные представлены в табл.4.

5. 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

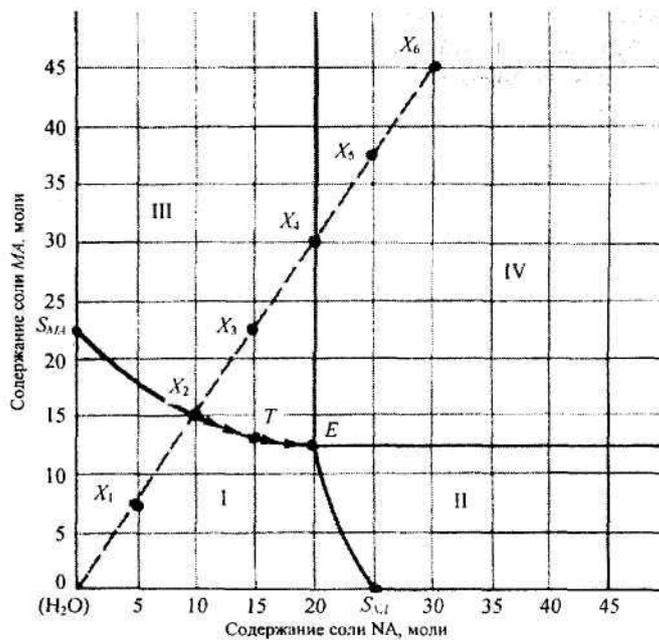


Рис.90. Прямоугольная диаграмма растворимости в воде при постоянной температуре двух солей с одноименными ионами

растворе в различных количествах. Полученные данные наносят на диаграмму.

Располагая такой диаграммой (рис.90), можно определить состав ненасыщенных растворов, состав кристаллов, образующихся 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, одновре-

менно насыщенного обеими солями. Эта точка и соответствующая ей жидкость называются эвтоническими. Поле I диаграммы отражает состав ненасыщенных растворов. Выше линии $SMAE$ в равновесии находятся две фазы: раствор, насыщенный солью MA , состав которого выражает линия $SMAE$, и кристаллы этой соли (поле III). Правее линии $SNAE$ (поле II) находятся в равновесии кристаллы соли NA и раствор, насыщенный этой солью, состав которого выражает линия $S^{\wedge}AE$. Поле IV диаграммы соответствует одновременному существованию находящихся в равновесии трех фаз: эвтонической жидкости, насыщенной двумя солями, и кристаллов этих солей.

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 Xx , расположенная в поле I диаграммы. Раствор ненасыщенный. При изотермическом упаривании этого раствора содержание в нем солей MA и NA , отнесенное к 100 молям воды, растёт, а отношение их содержания не меняется, поэтому фигуративная точка системы перемещается по лучу от точки Xi до точки $X\%$, расположенной на линии $SMAE$, являющейся граничной между полями I и III. В точке $X\%$ 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 $X2-X4$ в области III диаграммы), в растворе находятся в равновесии две фазы: жидкая и кристаллы соли MA . Состав раствора при этом меняется по линии $SMAE$ в направлении, указанном стрелками.

Пользуясь масштабом, отложенным по осям координат диаграммы, определим количество растворенных и не-

растворенных 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 кристаллов 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 кристаллов. В точке X_4 на каждые 100 молей воды приходится уже 20 молей соли NA и 30 молей соли MA . Эта система состоит из кристаллов 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 кристаллов 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 кристаллическом состоянии 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 SNA и E на диаграмме, а также кривизна линий.

Рассмотрим диаграммы растворимости двух солей с одноименным ионом в случае образования двойной соли (рис.91). На этих диаграммах соли AX и AU образуют двойную соль, соединение $AXAU$ (или A_2XY).

Точки R и Q показывают растворимость солей AU и AX в чистой воде. Линия $RE1$ показывает концентрацию растворов, насыщенных солью AU , а линия $QE2$ - насыщенных солью AX . Линия $E1E2$ соответствует концентрациям растворов, насыщенных относительно двойной соли $AXAU$.

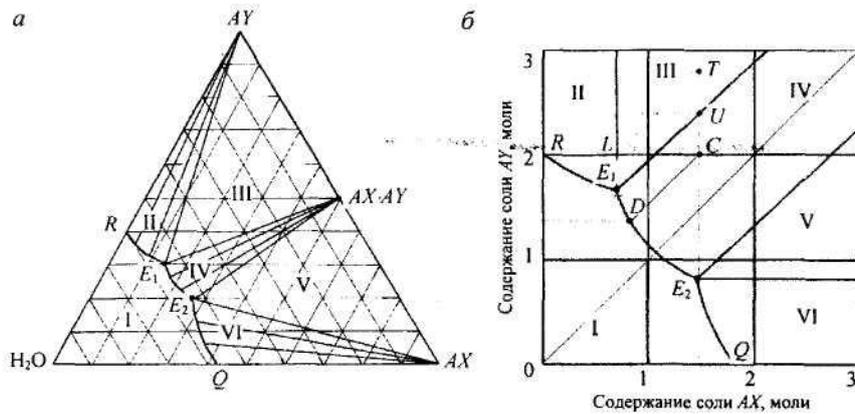


Рис.91. Диаграммы растворимости двух солей с общим ионом в случае образования двойной соли: *a* – треугольник Гиббса; *б* – в прямоугольной системе координат

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

В качестве примера рассмотрим фигуративную точку C в области IV диаграммы (рис.91, б). Эта точка отвечает двухфазной системе, состоящей из 100 молей воды, 1,5 моля AX и 2,0 молей AY . Часть этих солей находится в составе кристаллов двойной соли, причем в мольном соотношении, равном 1:1. Поэтому чтобы найти состав насыщенного двойной солью раствора, отвечающего фигура-

тивной 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 $AХ$ и 1,3 моля $AУ$, 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 $AХ$ и 1,6 моля $AУ$) и кристаллов $AУ$ и $AХAУ$. Удаление из этой системы кристаллов $AУ$ влечет за собой смещение фигуративной точки T вниз по вертикальной линии TU . В точке U (1,5 моля $AХ$ и 2,4 моля $AУ$ на 100 молей воды) система состоит только из кристаллов двойной соли и насыщенного ею раствора. Длина отрезка TU показывает, что из системы можно извлечь $2,8 - 2,4 = 0,4$ моля кристаллов соли $AУ$.

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

Рассмотрим случай, в котором кристаллизация соли $AХ$ сопровождается связыванием определенного количества кристаллизационной воды с образованием кристаллогидрата состава $AХ \cdot nH_2O$ (рис.92). На треугольной диаграмме растворимости солей $AХ$ и $AУ$ (рис.92, а) составу такого кристаллогидрата отвечает точка, лежащая на стороне треугольника между вершинами $AХ$ и H_2O . Поскольку при кристаллизации 1 моля соли $AХ$ связывается в кристаллогидрат n молей воды, равновесное сосуществование трех фаз: раствора, кристаллов $AХ \cdot nH_2O$ и кристаллов $AУ$, возможно лишь при составах, включающих необходимый минимум воды, не участвующей в образовании кристаллогидрата. Эти составы отвечают незаштрихованной части

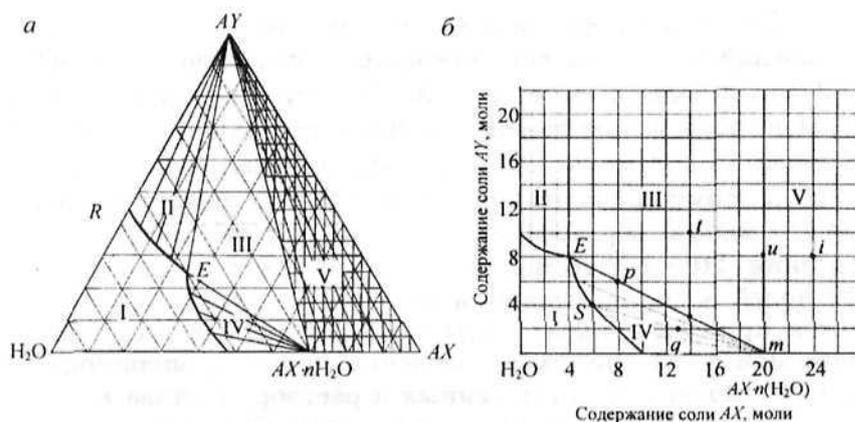


Рис.92. Диаграмма растворимости двух солей с общим ионом в случае образования кристаллогидрата

треугольника, расположенной слева от соединительной линии между точками AY и $AX \cdot nH_2O$. Заштрихованная часть диаграммы (область V) отвечает трем твердым фазам: кристаллам AX , AY и $AX \cdot nH_2O$.

На диаграмме в прямоугольных координатах (рис.92, б) точка t 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 AY , а линии, ограничивающие эту область, - насыщенным растворам этих солей. Область II представлена двумя фазами: кристаллами AY и равновесными с ними насыщенными растворами, а область IV соответствует насыщенным растворам и равновесным с ними кристаллам $AX \cdot nH_2O$. В области III в равновесии с насыщенным раствором состава E находятся кристаллы $AX \cdot nH_2O$ и AY .

Пользуясь диаграммой состояния системы (рис.92, б), выполним расчеты состава и количества фаз в указанных на ней фигуративных точках.

Точка t на оси абсцисс отвечает составу чистого кристаллогидрата, соответствующего формуле $AХ-6H_2O$ (100 молей воды и 20 молей $AХ$). Эти кристаллы находятся в равновесии с раствором состава, отвечающего точке E (8 молей $AУ$ и 4 моля $AХ$ в 100 молях воды). Всякое добавление к этому раствору компонента $AХ$ вызывает связывание его воды и образование кристаллогидрата. Так, при добавлении $20 - 4 = 16$ молей $AХ$ 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 $AХ$, добавленных к раствору состава E .

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

$$\frac{\text{Число молей воды в растворе}}{\text{Число молей воды в кристаллогидрате}} = \frac{tp}{pE} = \frac{6}{2}$$

Следовательно, из 100 молей воды 75 молей находится в растворе состава E и 25 молей в кристаллогидрате. Теперь можно определить состав кристаллогидрата (5 молей $AХ$ и 25 молей H_2O) и состав раствора ($8 - 5 = 3$ моля $AХ$, 6 молей $AУ$ 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 $AХ$ и 2 моля $AУ$). Проведя ноду через точки m и до пересечения с границей области, находим точку S , выражающую состав раствора, равновесного с кристаллогидратом. В соответствии с правилом рычага

ПО

отрезки Sq и qt равны, следовательно, раствор S и кристаллогидрат t 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 $AX5H_2O$.

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

В системе, отвечающей фигуративной точке i , все 8 молей AU находятся в виде кристаллов, а все 20 молей AX в виде кристаллогидрата.

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

ЗАДАЧИ 133-140.

Используя диаграммы солевых равновесий в прямоугольной системе координат, определить состав систем в заданных точках, описать последовательность процессов, происходящих при изотермическом испарении растворителя из этих систем,

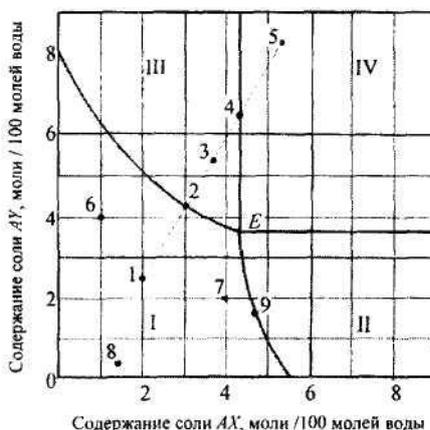


Рис.93. Система растворов двух солей с одноименными ионами и одной эвтонической точкой

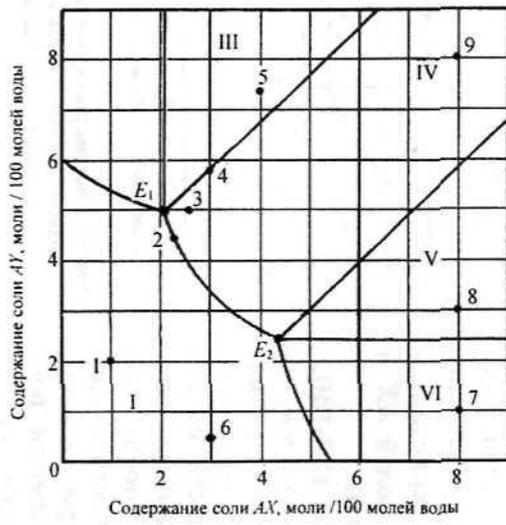


Рис.94. Система растворов, в которой соли образуют двойную соль

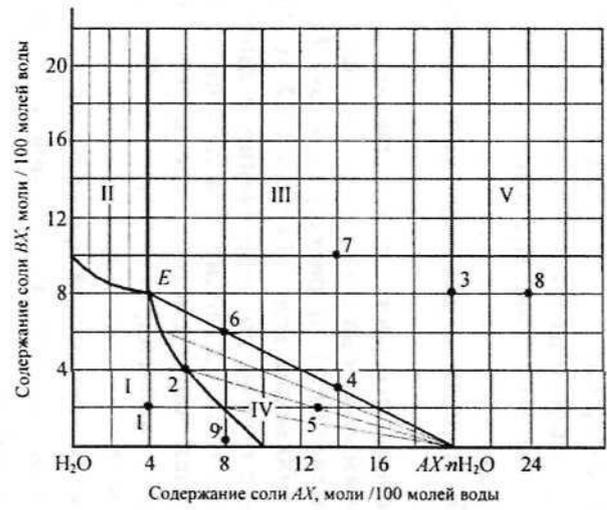


Рис.95. Система, в которой соль AX образует кристаллогидрат

определить количество и состав фаз. Исходные данные:

Задача	133	134	135	136	137	138	139	140
Рисунок	93	93	93	94	94	95	95	95
Точки	1,2,3	4,5,6	7,8,9	1,2,3	4,5,6	1,2,3	4,5,6	7,8,9

ЗАДАЧИ 141-144. По диаграмме (рис.96) дать общую характеристику кристаллизации солей в системе при различных температурах.

Задача 141. Описать последовательность кристаллизации систем 1-3 при температурах T_1 и T_2 . Объяснить, почему пути кристаллизации этих растворов различны.

Задача 142. Определить состав систем 4-6, число, состав и количество фаз при изотермическом выпаривании этих систем при температуре T_1 .

Задача 143. Определить состав систем 7-9, число, состав и количество фаз при изотермическом выпаривании этих систем при температуре T_2 .

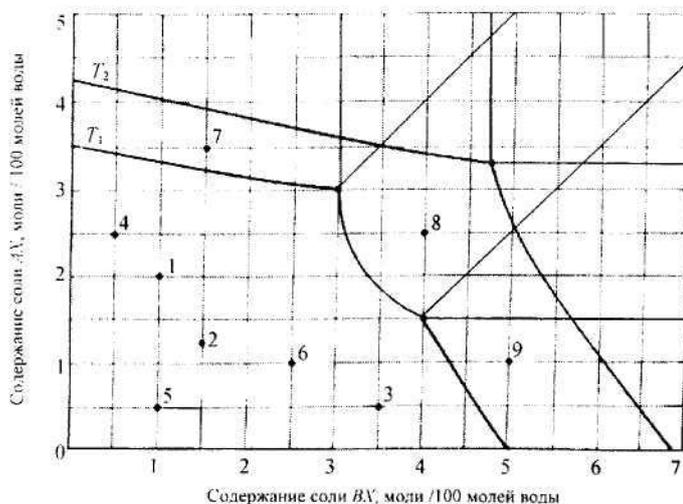


Рис.96. Система, в которой двойная соль образуется только при определенной температуре

Задача 144. Указать, при каких условиях (температура, составы исходных растворов) можно выделить кристаллы двойной соли.

ЗАДАЧИ 145-149. Дать характеристику тройной системы $H_2O - KCl - NaCl$ (рис. 97).

Задача 145. Определить состав растворов, из которых можно выделить изотермическим выпариванием при $0^\circ C$ кристаллы одной из солей. Описать путь кристаллизации систем 1 и 2.

Задача 146. Определить состав растворов, из которых можно выделить изотермическим выпариванием при $100^\circ C$ кристаллы одной из солей. Описать путь кристаллизации систем 3 и 4.

Задача 147. Описать метод разделения $NaCl$ и KCl на примере системы 4.

Задача 148. Описать метод разделения $NaCl$ и KCl на примере системы 3.

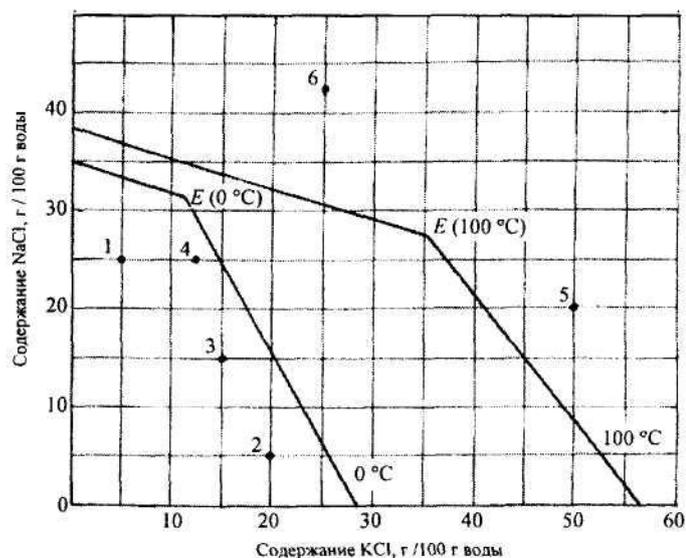


Рис.97. Влияние температуры на последовательность кристаллизации $NaCl$ и KCl из водных растворов

Задача 149. Определить состав систем 4-6, состав и количество фаз при изотермическом испарении (100 °С).

ЗАДАЧИ 150-154. В прямоугольных координатах построить диаграмму солевых равновесий в системе KCl - K₂SO₄ - H₂O по равновесным данным (табл.5). Дать общую характеристику системы, обозначить поля диаграммы.

Задача 150. Определить составы растворов, из которых изотермическим выпариванием при 0 °С можно выделить кристаллы одной из солей. Описать путь кристаллизации растворов, содержащих в 100 г воды по 5 г обеих солей и по 2 г K₂SO₄ и 15 г KCl.

Задача 151. Определить состав растворов, из которых изотермическим выпариванием при 100 °С можно выделить кристаллы одной их солей. Описать путь кристаллизации растворов, содержащих в 100 г воды по 10 г обеих солей и 3 г K₂SO₄ и 35 г KCl.

Задача 152. Возможно ли разделение KCl и K₂SO₄ методом изотермической кристаллизации? Показать на примере раствора, содержащего в 100 г воды по 10 г обеих солей.

Задача 153. Определить состав систем, состав и количество фаз при изотермическом испарении (100 °С) растворов, содержащих в 100 г воды по 20 г обеих солей; 10 г K₂SO₄ и 30 г KCl; 15 г K₂SO₄ и 60 г KCl.

Таблица 5

Температура, °С	Твердая фаза	Концентрация соли, г/100 г воды	
		KCl	K ₂ SO ₄
0	KCl	28,20	–
0	K ₂ SO ₄	–	7,23
0	KCl + K ₂ SO ₄	27,88	1,21
100	KCl	56,20	–
100	K ₂ SO ₄	–	23,44
100	KCl + K ₂ SO ₄	54,43	2,83

Задача 154. Определить состав систем, состав и количество фаз при изотермическом выпаривании при 0 °С 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 .

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Аносов В.Я.* Геометрия химических диаграмм двойных систем. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
- Аносов В.Я., Погодин С.Ф.* Основные начала физико-химического анализа. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
- Вольский А.Н., Сергиевская Е.М.* Теория металлургических процессов. М.: Металлургиздат, 1968.
- Древинг В.П., Калашников Я.А.* Правило фаз. М.: Изд-во МГУ, 1964.
- Есин О.Л., Гельд П.В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Металлургиздат, 1954. Т. 1, 2.
- Курнаков Н.С.* Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1, 2.
- Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М.: Геолтехиздат, 1961.
- Физическая и коллоидная химия: Методические указания и контрольные задания / Сост.: Г.В.Иллювиева, А.Е.Горштейн, А.Б.Ли-пин; Ленинградский горный ин-т. Л., 1962.
- Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 1, 2.
- Элерс Э.* Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. М.: Мир, 1975.

