

# Химическая термодинамика

## Фазовые равновесия

**Система** – группа тел, выделяемых для наблюдения и изучения.

**Компоненты** – вещества, образующие систему. В химической термодинамике в качестве компонентов выступают чистые вещества и химические соединения, если они не диссоциируют на составные части в исследуемом интервале температур.

**Чистый металл** является простой однокомпонентной системой, **сплав** – сложной системой, состоящей из двух и более компонентов.

В зависимости от характера взаимодействия компонентов **сплав** принято подразделять на:

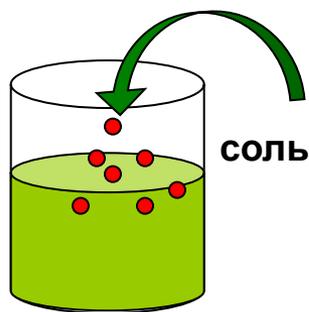
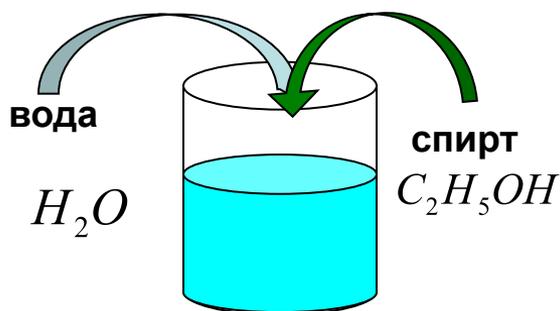
- **механические смеси;**
- **химические соединения;**
- **твердые растворы.**

Многие промышленные сплавы являются твердыми растворами (сталь).

# Твердые растворы

**Твердый раствор** - это твердое тело, содержащее более чем 1 элемент, причем элементы, соединяясь, образуют единую кристаллическую решетку, атомы в которой распределены статистически.

Сравним с **жидкими растворами**:

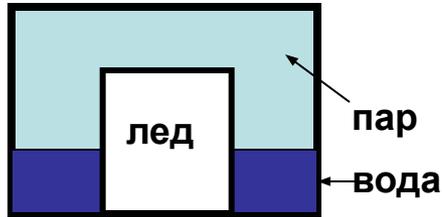


**Неограниченная растворимость:** вода и спирт смешиваются в любых объемных отношениях

**Ограниченная растворимость:** если к воде добавить слишком много соли, то избыток соли осядет на дно

**Отсутствие растворимости**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ: Фаза** - это вещество, имеющее в равновесных условиях одинаковый состав, структуру и свойства в любой точке.



**Пример:** поместим кусок льда в герметичную камеру. В ней будут сосуществовать 3 фазы: **твердая** (лед), **жидкая** (вода) и **газообразная** (пар). Каждая фаза имеет уникальное расположение атомов, свойства и четкую границу между каждой формой



## Правило фаз Гиббса:

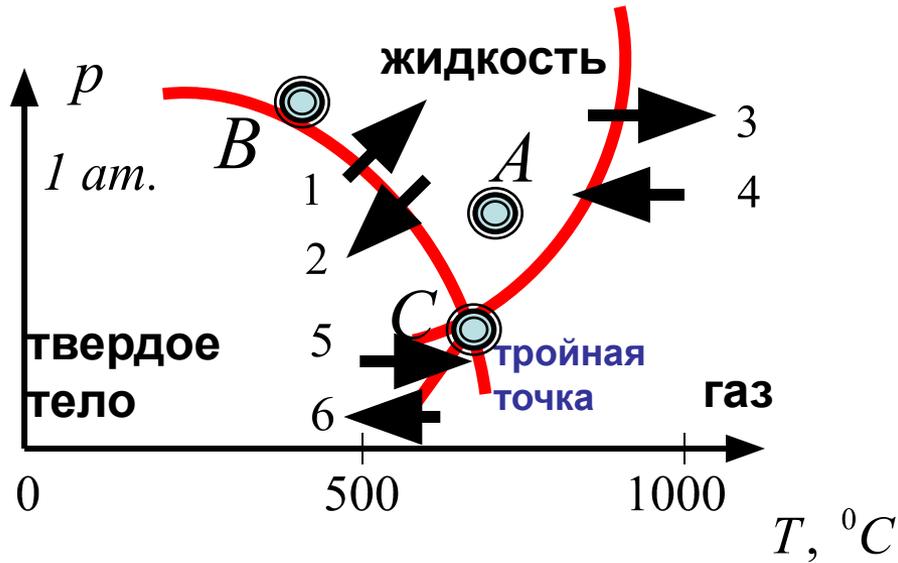
$$F=C-P+2$$

**F** – число термодинамических степеней свободы (переменных **T**, **p**, состав и т.д.), которые можно независимо изменять без изменения числа фаз;

**C** - число компонентов системы (элементов или соединений);

**P** – количество фаз в системе

## Пример: фазовая диаграмма магния в окрестности тройной точки:



На ней изображены следующие фазовые переходы:

1. Плавление. - 2. Затвердевание

3. Кипение. - 4. Конденсация жидкости

5. Сублимация. - 6. Конденсация твердой фазы

Найдем число степеней свободы для точек А, В и С:

1. Точка **А**: один компонент (магний) -  $C=1$ ; одна фаза (жидкость) -  $P=1$ .

$F=1-1+2=2$  – 2 степени свободы: можно изменять **T** и **p**, не выходя за пределы площади жидкой фазы на диаграмме.

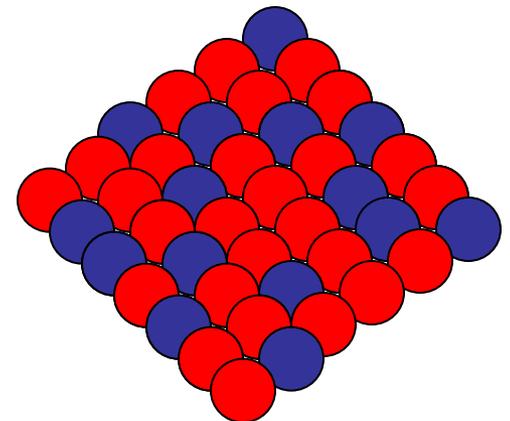
2. Точка **В**:  $F=1-2+2=1$ . Это означает, что независимо может меняться только один параметр (например, температура **T**, а  $p=p(T)$ ). Изменяя температуру, мы двигаемся вдоль границы сосуществования двух фаз: жидкости и твердого тела.

3. Точка **С**:  $F=1-3+2=0$ . Это означает, что мы не можем изменить ни температуру, ни давление.

# Пример неограниченной растворимости в твердой фазе: медно-никелевые (Cu-Ni) сплавы.

Подобно жидким  $H_2O + C_2$  жидкие **Cu** и **Ni** можно смешивать в любой пропорции. Этот жидкий сплав будет иметь одинаковые свойства и структуру в любой точке, поскольку **Cu+Ni** обладают неограниченной растворимостью в жидком состоянии.

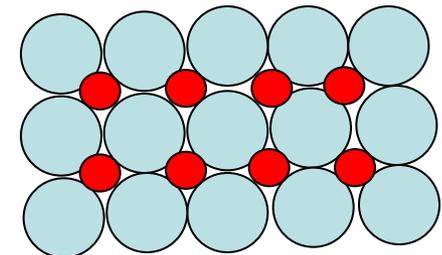
После затвердевания атомы **Cu** и **Ni** не разделяются в виде отдельных твердых фаз: они формируют единую ГЦК решетку, в узлах которой хаотически распределяются. Твердый раствор не является смесью: **Cu** и **Ni** полностью растворяются один в другом, и их индивидуальные характеристики не сохраняются.



## Правила Юм-Розери для существования неограниченной растворимости в твердом состоянии:

1. Атомы должны быть **примерно одного размера**, различие должно составлять не более **15%** радиуса атома, чтобы минимизировать деформацию решетки.
2. Кристаллическая **структура должна быть одинаковой** для обоих компонентов
3. Атомы должны иметь **одинаковую химическую валентность**. В противном случае может образоваться соединение, а не твердый раствор.
4. Электроотрицательности компонентов также должны быть примерно равными, иначе может образоваться соединение, а не твердый раствор.

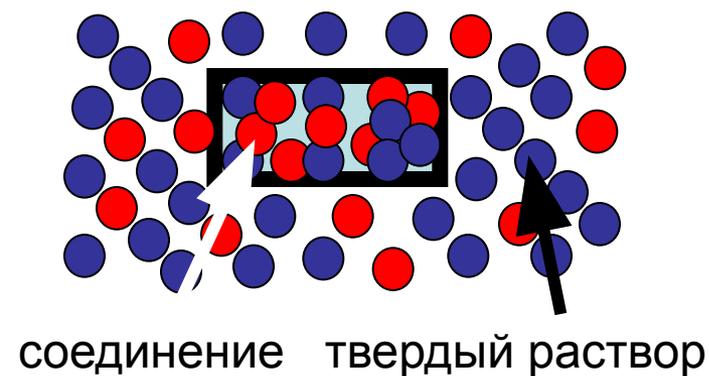
**Пример:** растворимость межузельных атомов всегда ограничена, поскольку они много меньше, чем атомы основного элемента. Таким образом, нарушается 1-е правило



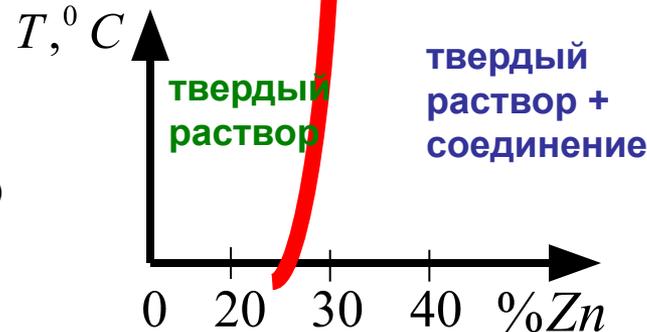
**Пример ограниченной растворимости в твердом состоянии:** медно-цинковые (**Cu-Zn**) сплавы (аналогично воде, содержащей слишком много соли).

После добавления небольшого количества жидкого цинка к жидкой меди образуется гомогенный жидкий раствор. После его охлаждения и затвердевания образуется твердый раствор с ГЦК решеткой; атомы Cu и Zn распределены в узлах решетки случайным образом.

Однако, если жидкий раствор содержит более **30% Zn**, лишние атомы Zn образуют **соединение CuZn** – это другая фаза. В результате получается **двухфазный сплав, содержащий твердый раствор и соединение.**



Часть фазовой диаграммы Cu-Zn: появляется двухфазная область, содержащая твердый раствор и соединение



Растворимость увеличивается с повышением температуры

# Фазовые диаграммы бинарных систем (систем, состоящих из двух компонентов)

**Фазовая диаграмма** показывает наличие фаз и их соединений при любом химическом составе и температуре. Она строится в координатах состав (% доля второго компонента) – температура.

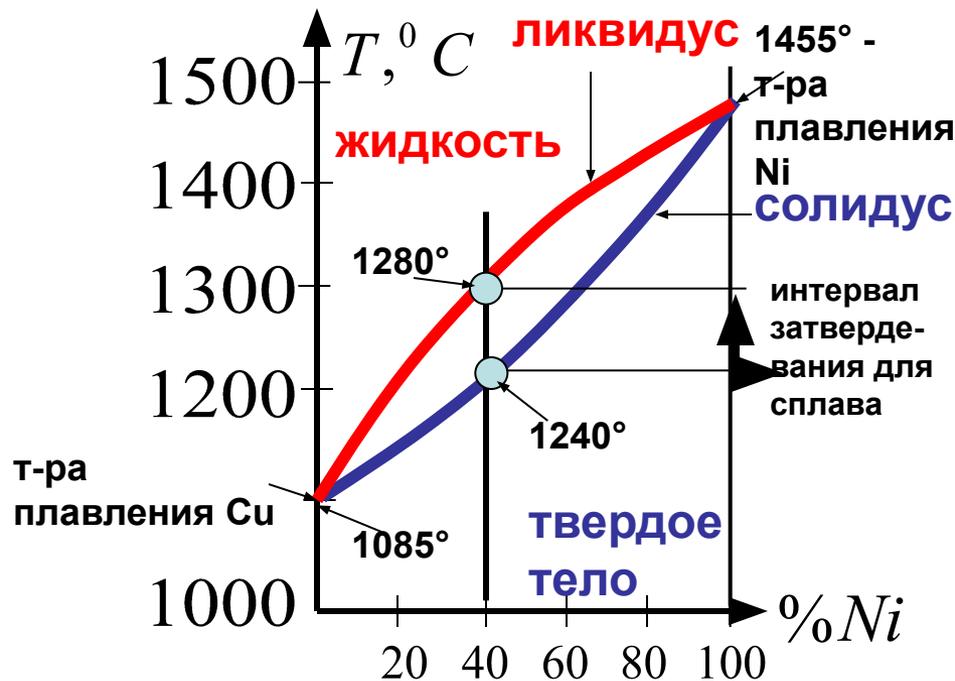
По умолчанию фазовая диаграмма строится при атмосферном давлении (т.е. она является сечением полной фазовой диаграммы).

Поскольку давление фиксировано, правило фаз Гиббса приобретает вид:

$$F=C-P+1$$

Если материал будет работать при других давлениях (например, высоких), необходимо строить соответствующие сечения фазовой диаграммы при рабочих давлениях.

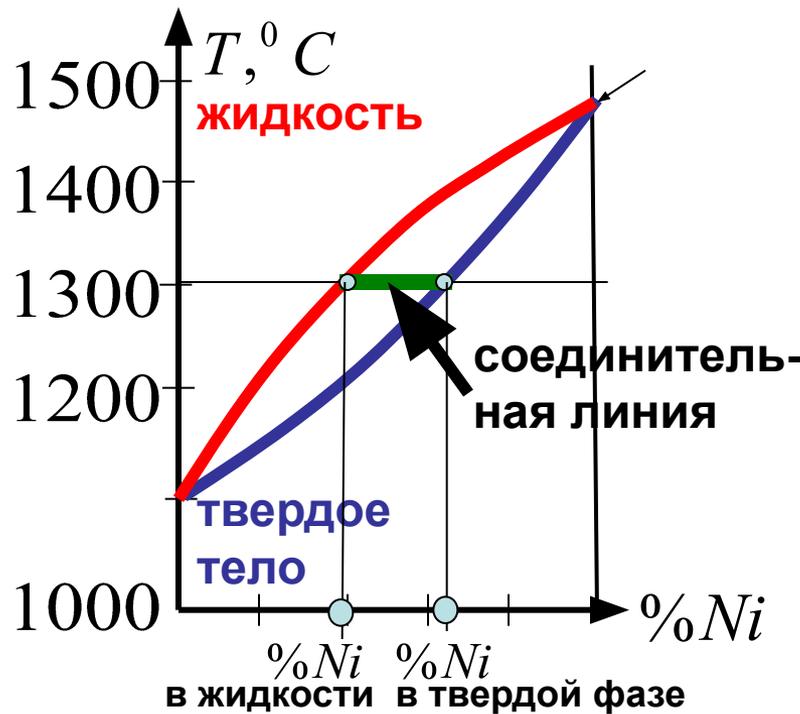
**ИЗОМОРФНАЯ фазовая диаграмма (фазовая диаграмма системы с неограниченной растворимостью как в жидкой, так и твердой фазе) на примере фазовой диаграммы системы **Cu – Ni.****



Такая фазовая диаграмма содержит 3 области : **жидкая фаза**, **твердая фаза**, смесь «1 жидкая фаза + 1 твердая фаза». Верхняя (**красная**) кривая – это линия **ЛИКВИДУСА**. Выше температуры **ликвидуса** сплав данного состава полностью **жидкий**.

Нижняя (**синяя**) кривая – это линия **СОЛИДУСА**. Ниже температуры **солидуса** сплав полностью **твердый**.

Между температурами ликвидуса и солидуса сосуществуют две фазы- жидкость и т/т. Например, для **40% содержания Ni** сплав затвердевает в интервале **1280°-1240°=40°C**. Внутри этого интервала сосуществуют 2 фазы: жидкая и твердая.



В области сосуществования двух фаз число ТД степеней свободы, определяемое правилом фаз Гиббса, равно 1:  $F=C-P+1$ .

Здесь  $C$  - число компонентов ( $C=2$ : Cu и Ni);  $P$  - число фаз ( $P=2$ : жидкая и твердая). Здесь "1" используется вместо "2", поскольку давление фиксировано - 1 ат. Для сплава между ликвидусом и солидусом  $F=2-2+1=1$ . Итак, имеется одна степень свободы: температура или состав.

Это означает, что если температура фиксирована, то состав **обеих фаз** тоже известен, и наоборот.

**Соединительная линия** – это горизонтальная линия, проведенная при интересующей нас температуре.

Концы соединительной линии дают содержание второго компонента (**Ni**) в соответствующей фазе: для данного типа диаграммы левый конец в жидкости, правый – в т/т.

**Задача:** используя фазовую

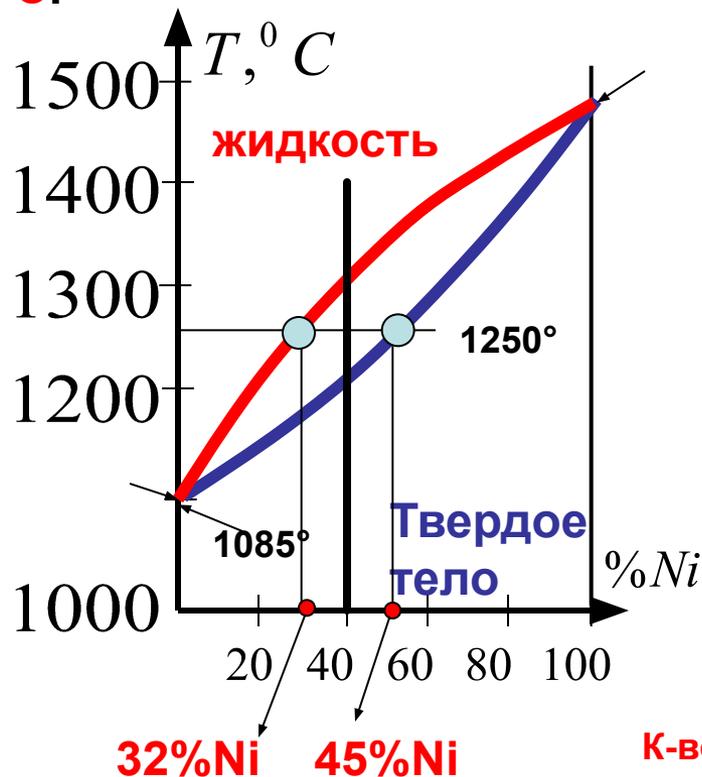
диаграмму, определить количество и состав жидкой и твердой фазы в сплаве  $\text{Cu}-40\%\text{Ni}$  при температуре  $1250^\circ\text{C}$ .

**Решение:**

1. Используя фазовую диаграмму, определяем состав жидкой и твердой фаз при  $1250^\circ\text{C}$  это координаты концов соединительной линии. Жидкость содержит  $32\%\text{Ni}$ , а твердое тело-  $45\%\text{Ni}$

2. Пусть  $x$  – массовая доля жидкости в смеси жидкой и твердой фазы, а  $(1-x)$  – доля твердой фазы.

Принимая во внимание, что исходный расплав содержал  $40\%\text{Ni}$ , запишем закон сохранения массы для никеля:



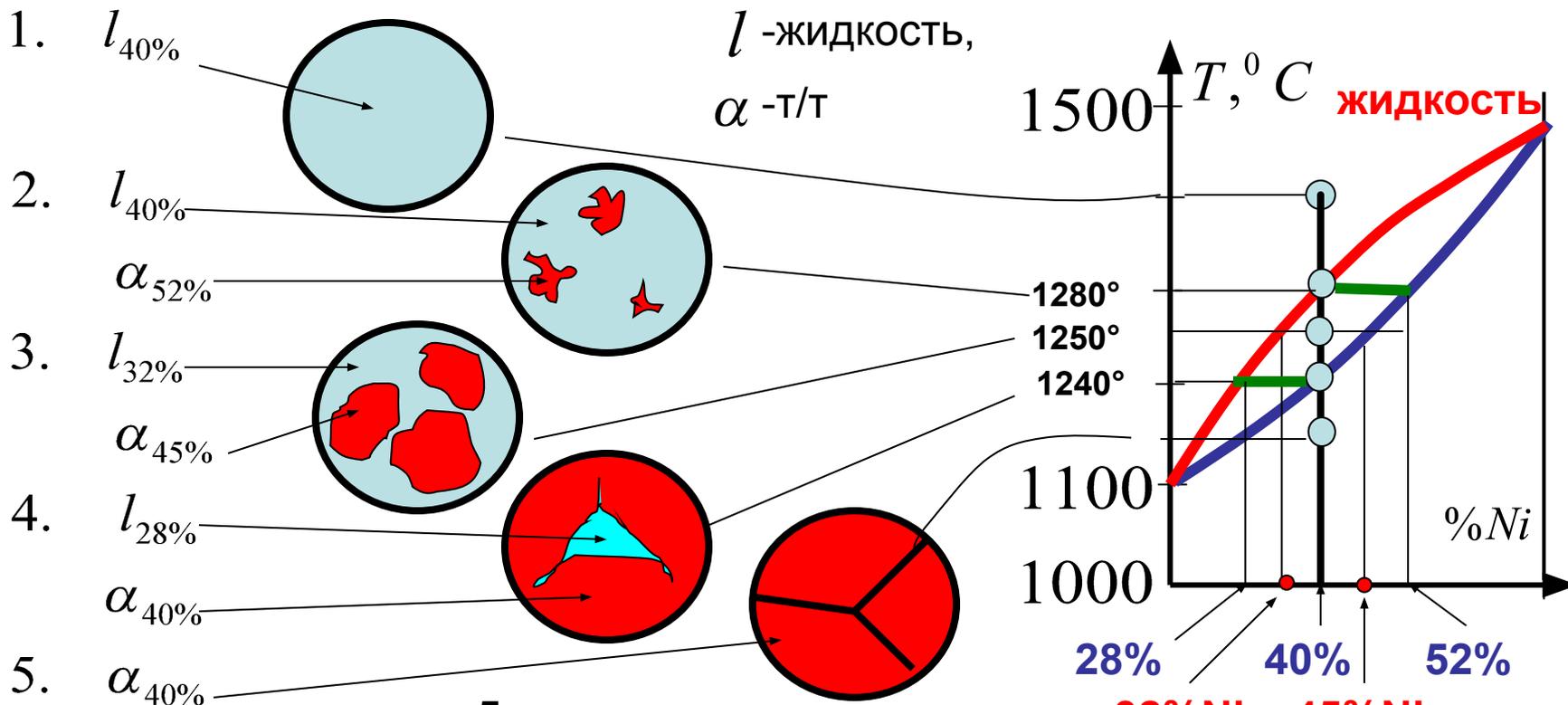
$$\underbrace{32\% \cdot x}_{\text{К-во Ni в жидкости}} + \underbrace{45\% \cdot (1-x)}_{\text{К-во Ni в т/т}} = \underbrace{40\% \cdot 1}_{\text{Исходное к-во Ni}}$$

Решая это уравнение, получаем:

$$32x + 45 - 45x = 40, \quad 5 = 13x, \quad x = 5/13 = 38.5\%$$

**Итак, при  $1250^\circ\text{C}$  смесь содержит  $38.5\%$  жидкости (содержащей  $32\%\text{Ni}$ ) и  $61.5\%$  твердой фазы (содержащей  $45\%\text{Ni}$ ).**

# Равновесное затвердевание твердых растворов



Состояние системы при 5 различных температурах **32%Ni** **45%Ni**

1. Исходное состояние:  $T$  - **выше ликвидуса** и жидкость содержит 40% Ni.

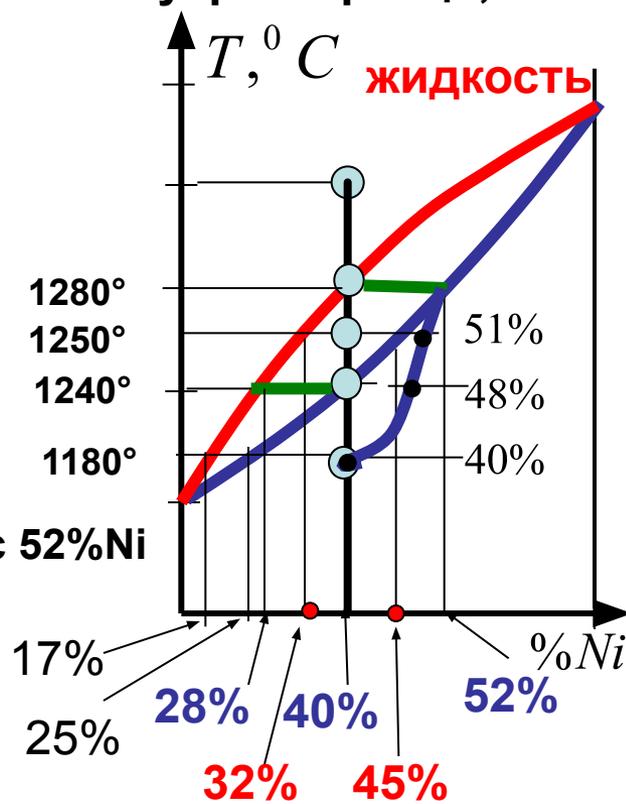
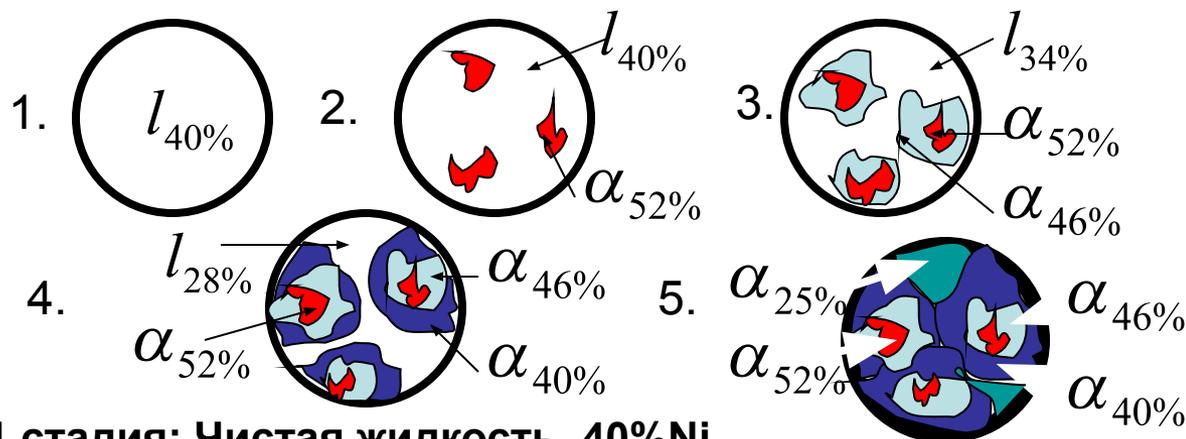
2. При достижении  **$T$ -ры ликвидуса** начинается затвердевание. **Соединительная линия**, проведенная вправо от  $T$ -ры ликвидуса  **$T=1280^\circ$**  показывает, что, хотя жидкость содержит пока еще 40%Ni, но первые выпавшие кристаллы содержат 52% Ni.

3. После охлаждения до  **$1250^\circ$** , между **ликвидусом** и **солидусом**, жидкость содержит 32% Ni, а вторичные выпавшие кристаллы - 45% Ni. Поскольку процесс идет медленно, атомы Ni успевают диффундировать из первичных кристаллов во вторичные.

4. При  **$T$ -ре солидуса  $T=1240^\circ$**  т/т содержит 40% Ni, а жидкость - 28% Ni. Диффузия продолжается, выравнивая концентрацию атомов Ni.

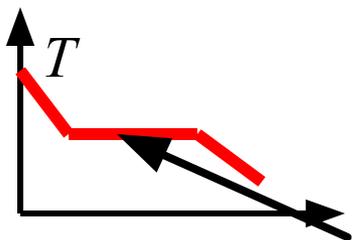
5. Только **ниже солидуса** весь тв. раствор имеет однородную концентрацию - 40%Ni.

Для достижения такого **равновесного конечного состояния** скорость охлаждения должна быть очень низкой. Когда скорость охлаждения слишком велика, атомы не успевают диффундировать внутрь образца, и происходит **НЕРАВНОВЕСНОЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЕ**



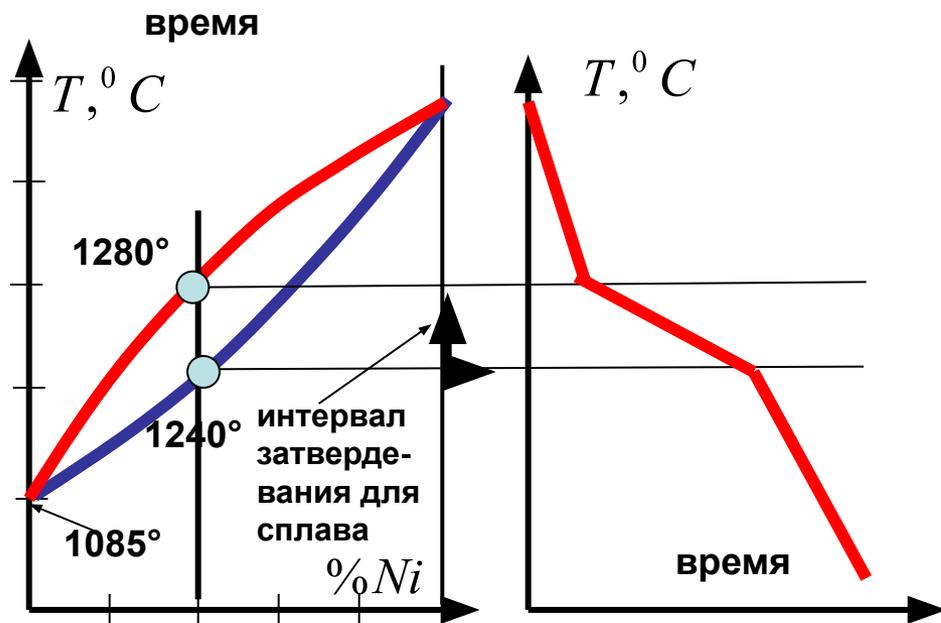
- 1.1 стадия: Чистая жидкость, 40%Ni
2. При **т-ре ликвидуса 1280°** снова первичные кристаллы с 52%Ni
3. При охлаждении до 1260° **соед. линия** показывает, что жидкость содержит 32%Ni, а т/т - 45%Ni. Поскольку диффузия в жидкости происходит быстро, для жидкости соединительная линия показывает точное значение - 32%Ni. Но диффузия в твердом теле медленнее, и т/т содержит как 52%Ni (**первичные крист.**), так. и 45%Ni (**вторич.**) **В среднем состав содержит 51%Ni**
4. Когда T достигает **линии солидуса, T=1240°**, остается значительное количество жидкости, содержащей 28%Ni. Первичные, вторичные и третичные кристаллы содержат 52, 45 and 40% Ni: **в среднем - 48%Ni.**
5. Жидкость будет окончательно затвердевать при 1180°C. Эта т-ра соответствует пересечению **линии неравновесного солидуса** и исходного состава 40%. При 1180° жидкость состава 17%Ni затвердевает, давая т/т, содержащее 25%Ni. **В среднем конечный состав содержит 40% Ni, но неоднородно распределенного по объему. Такой результат неравновесного затвердевания известен как СЕГРЕГАЦИЯ**

## Метод получения фазовых диаграмм: термический анализ



Кривая охлаждения чистого металла имеет плато

В отличие от чистых металлов, кривая охлаждения **сплавов** не имеет плато:



Скрытая теплота плавления выделяется не при постоянной температуре, а в интервале температур между **ликвидусом** и **солидусом**. Т.обр., кривая охлаждения только изменяет наклон между температурами ликвидуса ( $1280^\circ$ ) и солидуса ( $1240^\circ$ ), образуя характерные изломы.

Для построения фазовой диаграммы по данным термического анализа для каждой концентрации второго компонента строят кривую охлаждения и измеряют температуру начала и конца затвердевания. Затем по этим данным строят собственно фазовую диаграмму в координатах «содержание второго компонента»- «температура начала и конца перехода».

## Упрочнение твердых растворов (УТР)

Локальные искажения решетки, существующие в твердых растворах из-за различия атомных радиусов, тормозят движение дислокаций и приводит к упрочнению материала.

Упрочнение, достигнутое таким образом, называется **упрочнением твердых растворов (УТР)**.

Например, **сплав Cu-Ni** более прочен, чем чистая медь.

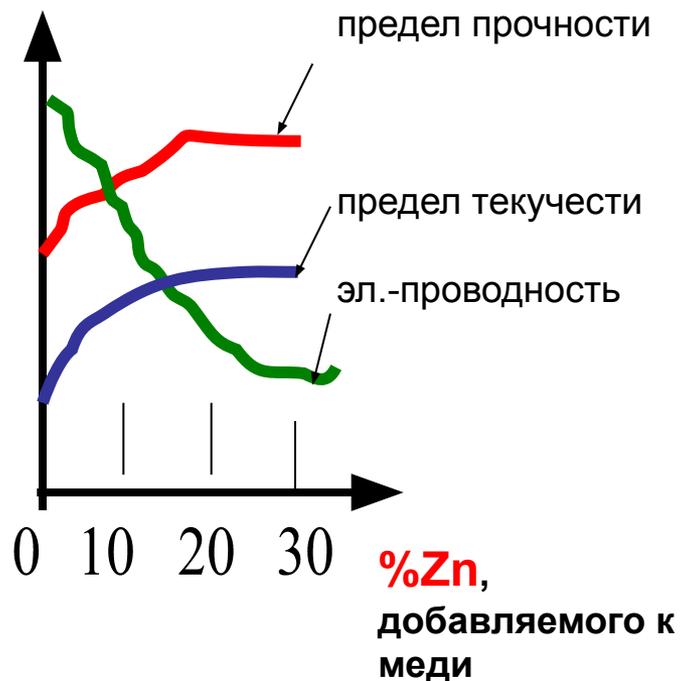
Аналогично, добавление около **30% Zn** как примеси замещения к **Cu** приводит к упрочнению сплава **Cu-Zn**.

**Степень упрочнения твердых растворов** зависит от 2 факторов:

1. Большая разница в размере атомов основного и примесного материала увеличивает эффект, поскольку большие атомы сильнее искажают решетку, затрудняя скольжение.
2. Чем больше количество примесных атомов, тем сильнее эффект упрочнения.

## Влияние УТР на свойства материала:

1. Пределы текучести, прочности и твердость больше, чем у чистого материала.
2. Пластичность, как правило, меньше, чем у чистого металла. Только у некоторых сплавов (например, Cu-Zn) возрастает как прочность, так и пластичность.
3. Электропроводность сплава много меньше, чем чистого металла.



4. Сопротивление ползучести (потери прочности при повышении температуры) выше. Высокая температура не вызывает катастрофического изменения механических свойств, что позволяет использовать их в ракетах и других высокотемпературных устройствах.