

# Избранные главы неорганического материаловедения

## Лекция 2

1. Роль фазовых диаграмм в материаловедении
2. Определения: системы, фазы, компоненты
3. Химический потенциал
4. Правило фаз
5. Однокомпонентные системы
6. Двухкомпонентные системы
  - Классификация превращений в 2-х компонентных системах
  - Моновариантные процессы

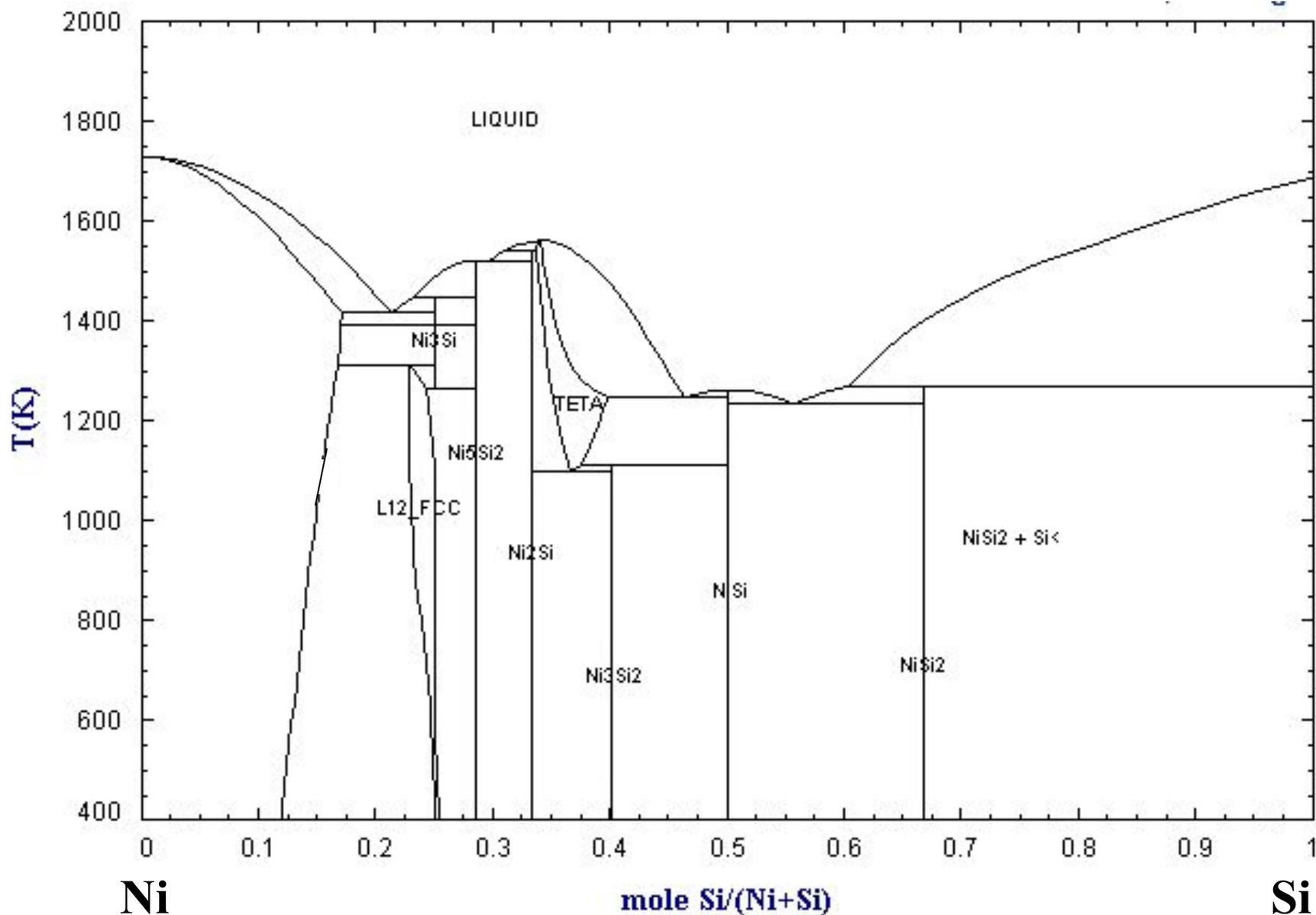
# Материалы

```
graph TD; A[Материалы] --> B[Равновесные]; A --> C[Неравновесные];
```

**Равновесные**

**Неравновесные**

# Фазовая диаграмма системы отражает РАВНОВЕСНЫЕ состояния и РАВНОВЕСНЫЕ превращения

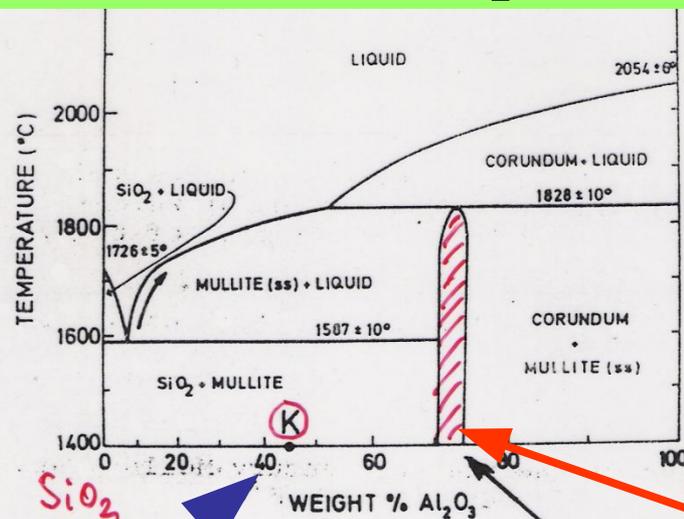


# Правило Таммана:

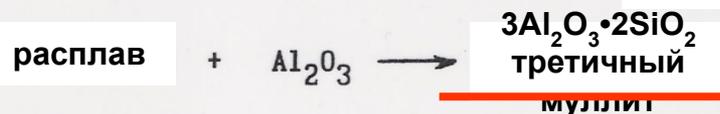
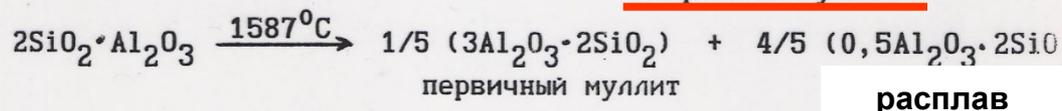
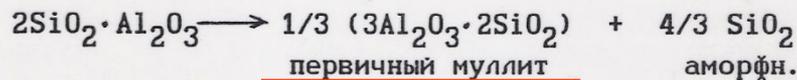
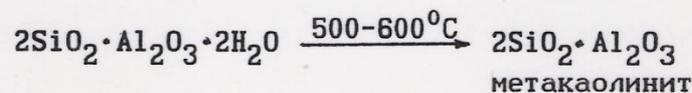
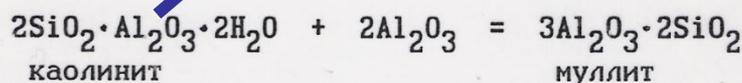
Диффузионные взаимодействия в  
твёрдофазных системах  
становятся возможными при

$$T \sim > 0,6 T_{пл}$$

# Фазовая диаграмма физико-химической системы - ключ к пониманию особенностей материала и его технологии



**SiO<sub>2</sub> –  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

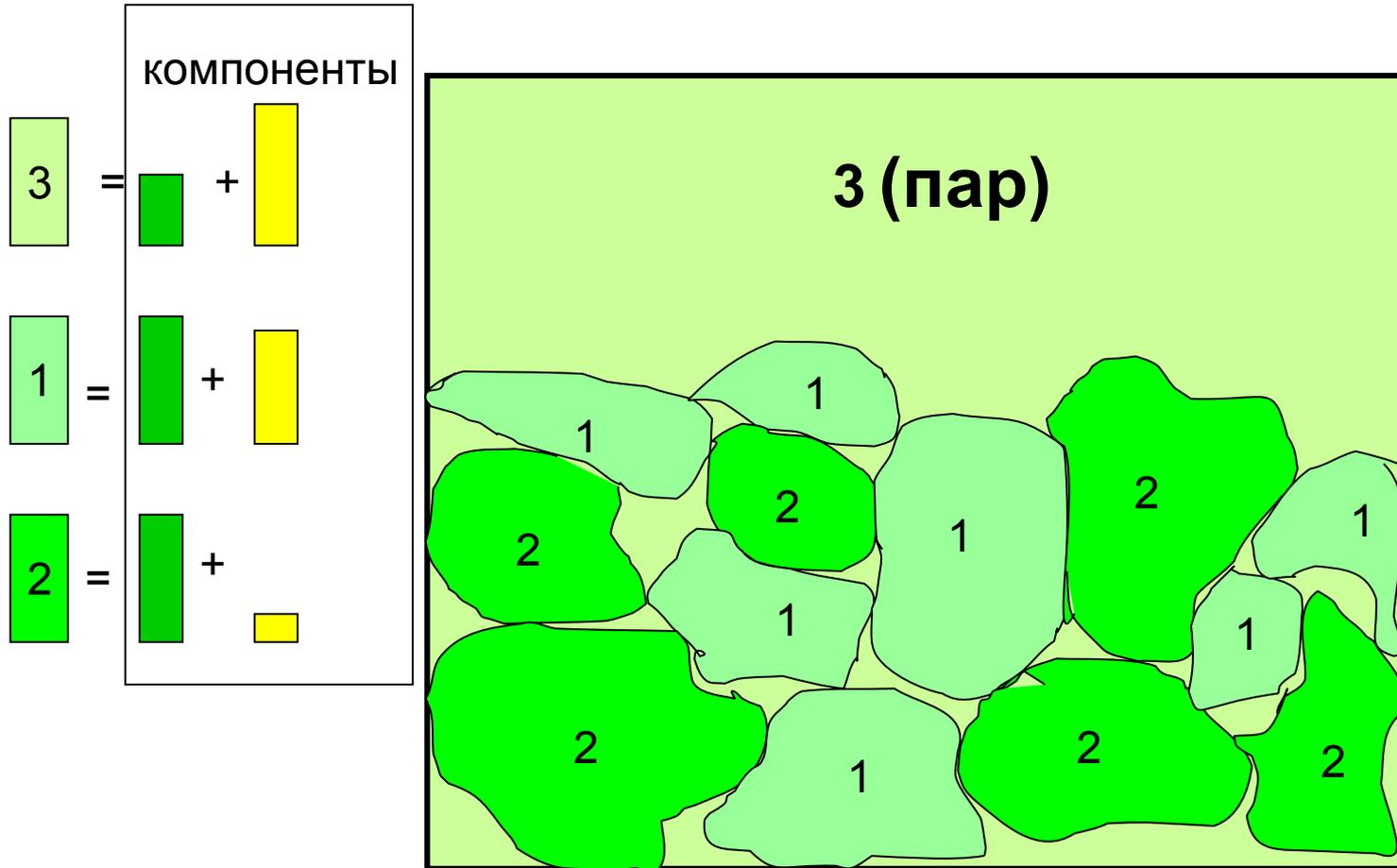


**муллит**

**Физико-химическая система –  
совокупность выделенных из  
окружающей среды материальных  
объектов, между которыми  
возможен обмен энергией и  
веществом.**

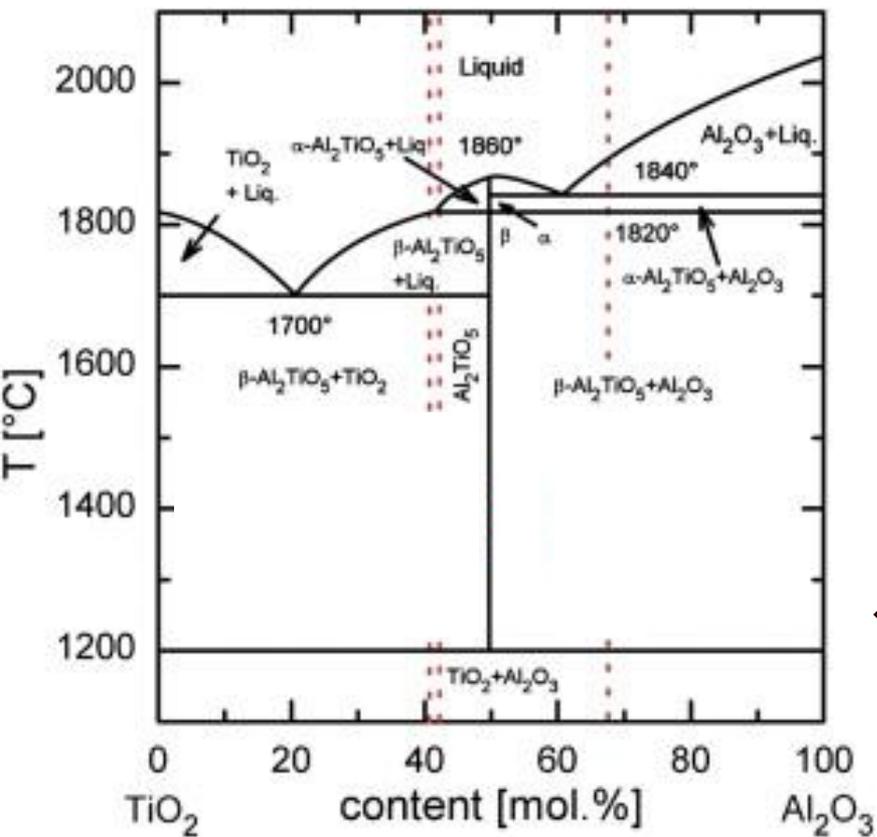
**Гетерогенная система –  
физико-химическая система,  
содержащая поверхности  
раздела, на которых  
происходит скачкообразное  
изменение какого-либо  
свойства.**

# Фаза – гомогенная часть гетерогенной системы



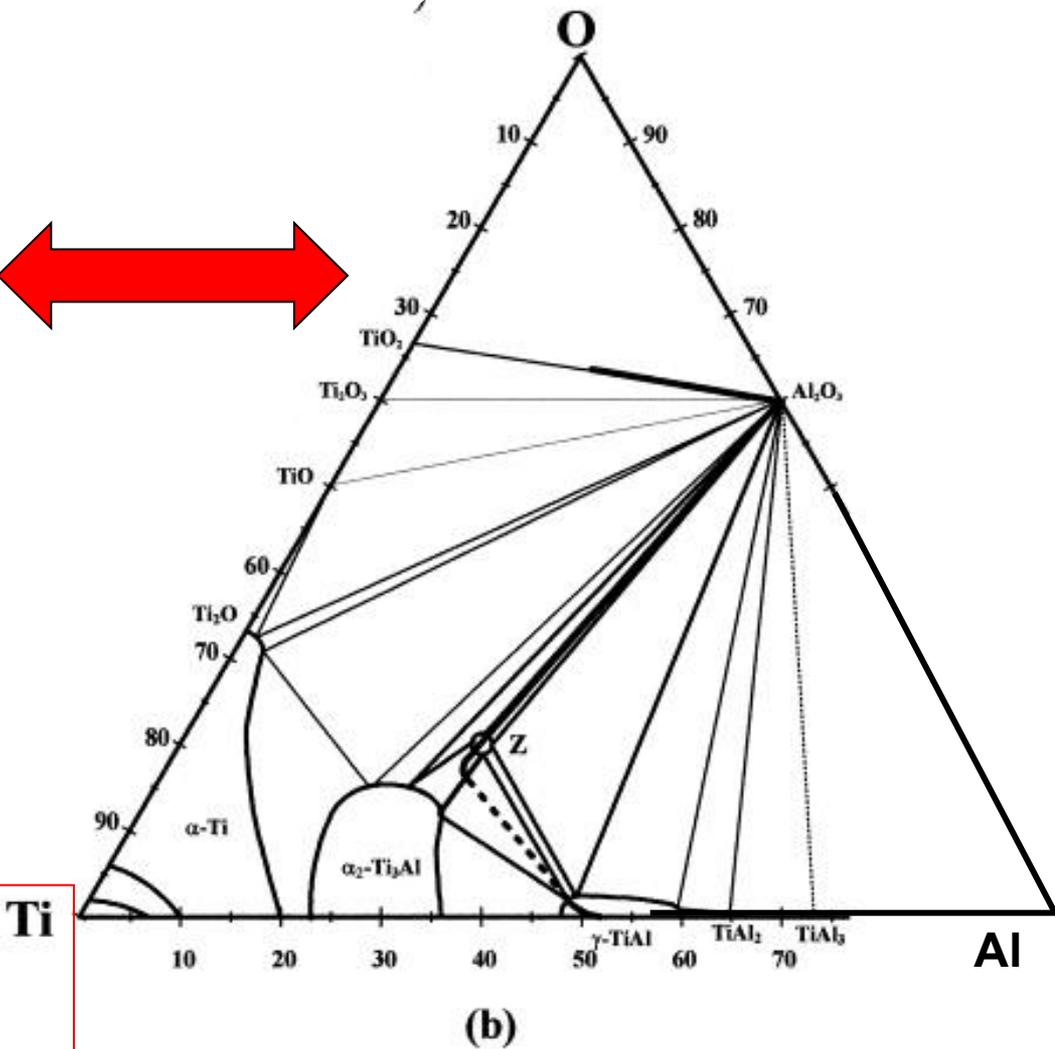
**Компоненты – индивидуальные вещества, составляющие систему.**

**Число компонентов – минимальное число индивидуальных веществ , из которых может быть составлена любая фаза системы.**



2-х компонентная система  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  при высоком  $p\text{O}_2$

3-х компонентная система  $\text{Ti-Al-O}$  при низком  $p\text{O}_2$



Число компонентов может изменяться при изменении внешних условий, определяющих равновесие в системе.

# Определение химического потенциала компонента

Свободная энергия системы

Число молей  $j$ -компонента

$$\mu_j = \frac{\delta G}{\delta \nu_j} (T, P, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{i \neq j}, \dots, \nu_n = \text{const})$$

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln a_j$$

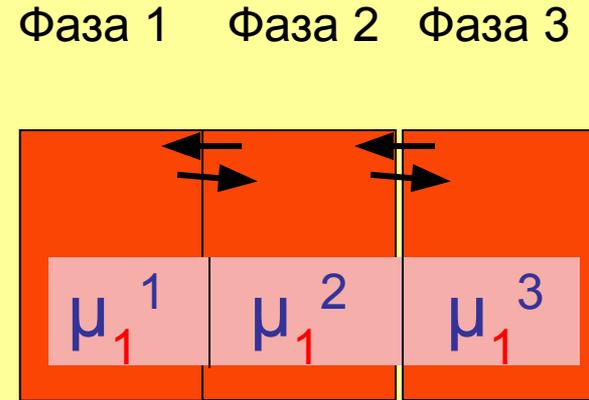
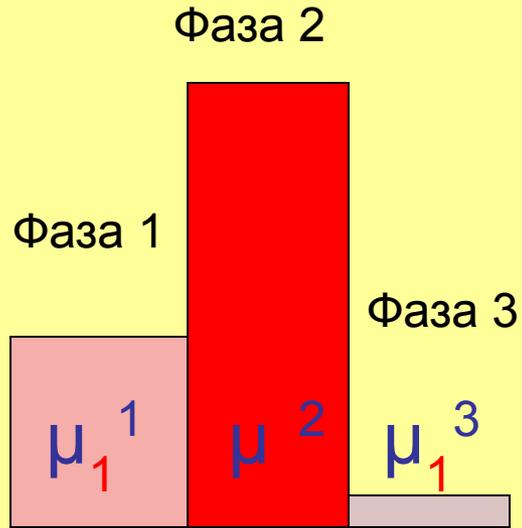
$$a_j = \gamma_j c_j$$

**Химическое равновесие  
гетерогенной системы  
достигается тогда, когда  
химические потенциалы каждого  
из компонентов равны во всех  
фазах системы.**

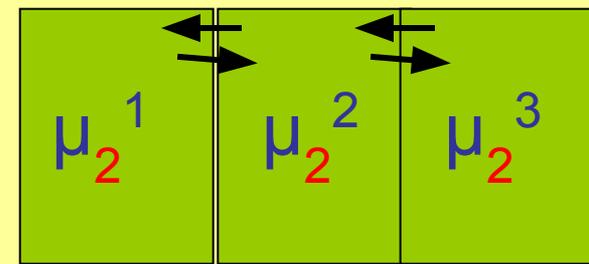
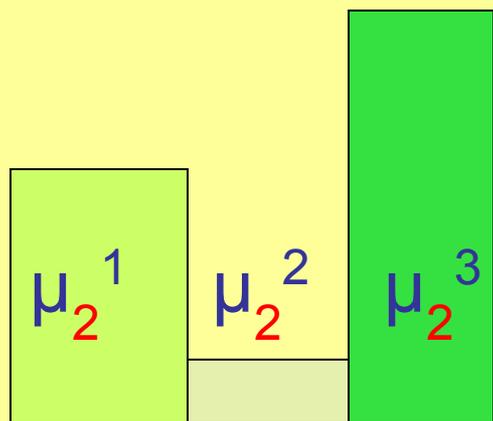
До установления равновесия

Равновесное состояние

КОМПОНЕНТ 1



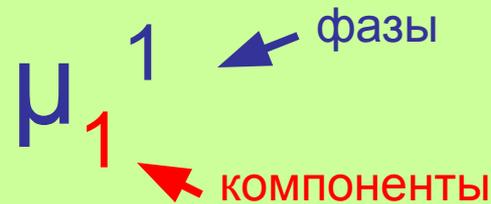
КОМПОНЕНТ 2



При равновесии  $k$  фаз в

$n$ -компонентной системе:

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots \dots = \mu_1^k$$



$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots \dots = \mu_1^k$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3 = \dots \dots = \mu_2^k$$

$$\mu_3^1 = \mu_3^2 = \mu_3^3 = \dots \dots = \mu_3^k$$

.....

$$\mu_n^1 = \mu_n^2 = \mu_n^3 = \dots \dots = \mu_n^k$$

**n**  
строк

**k-1** равенств

Всего **n(k-1)** уравнений

Система уравнений имеет определенное решение, если число уравнений равно числу переменных.

**Переменные:**

**Состав равновесных фаз**

**Температура**

**Давление**

Другие внешние потенциалы, влияющие на состояние системы (???)

# Переменные состава

$c_1^1, c_2^1, c_3^1, \dots, c_{n-1}^1$

$c_1^2, c_2^2, c_3^2, \dots, c_{n-1}^2$

.....

$c_1^k, c_2^k, c_3^k, \dots, c_{n-1}^k$

**k**

строк

**n-1**

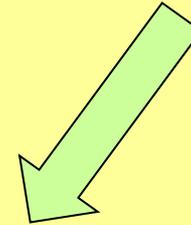
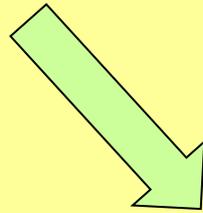
Всего **k(n-1)** переменных состава

Всего переменных:

$$k(n-1) + 2$$

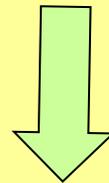
Число уравнений связи:

$$n(k-1)$$



Число степеней свободы  $f$ ,

$$f = (\text{Число переменных}) - (\text{Число уравнений связи})$$



$$f = k(n-1) + 2 - n(k-1) = n + 2 - k$$

# Правило фаз Гиббса

$$f = n + 2 - k$$

Число  
степеней  
свободы

Число  
компонентов

Число фаз

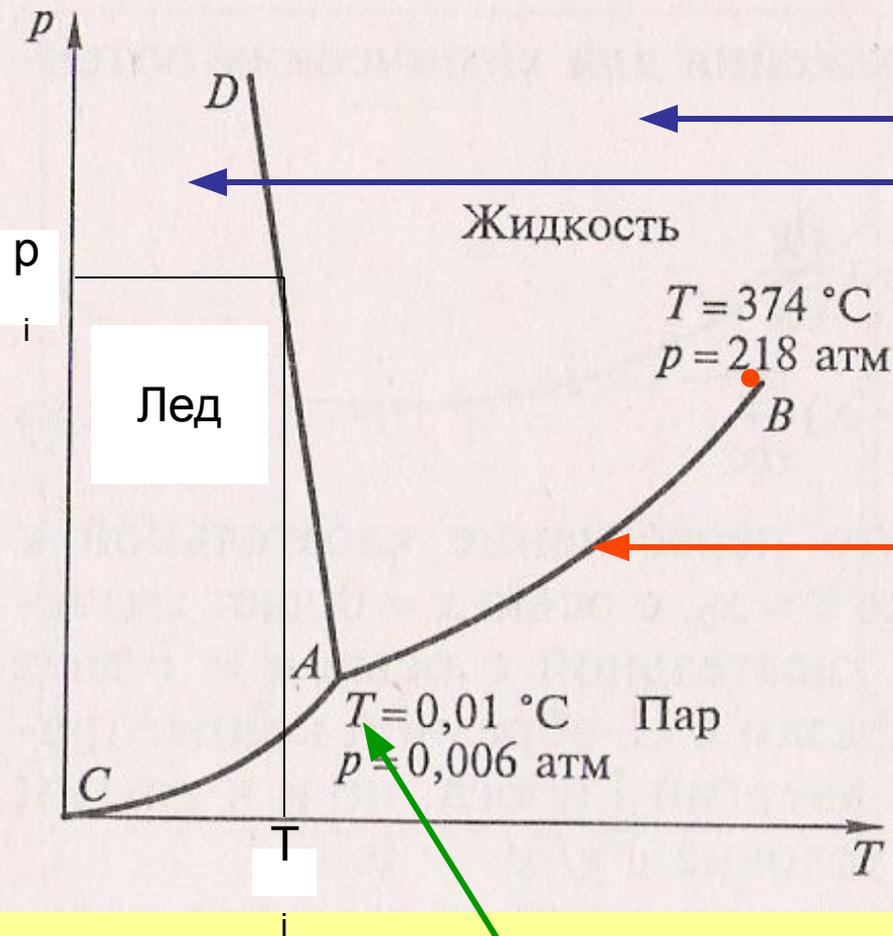
# Принцип соответствия

Всякому комплексу фаз на диаграмме состояния соответствует свой геометрический образ, причем мерность этого образа равна вариантности системы в данном равновесном комплексе.

**Вариантность  $\equiv$  число степеней свободы**

# **Фазовые диаграммы однокомпонентных систем**

# Диаграмма состояния воды (однокомпонентная система)

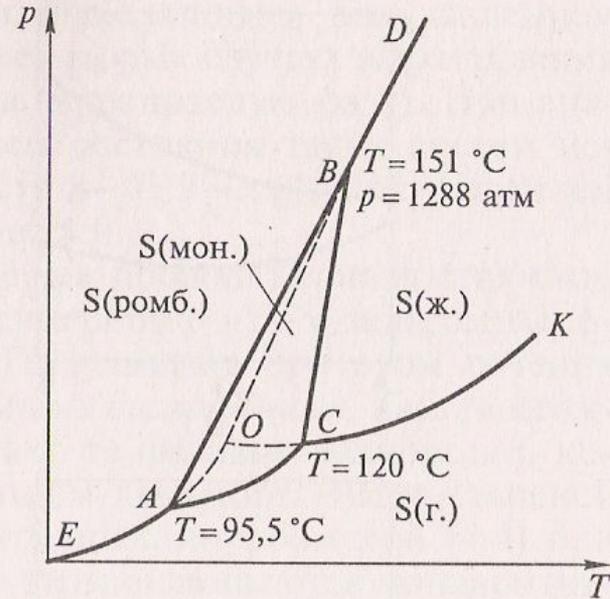
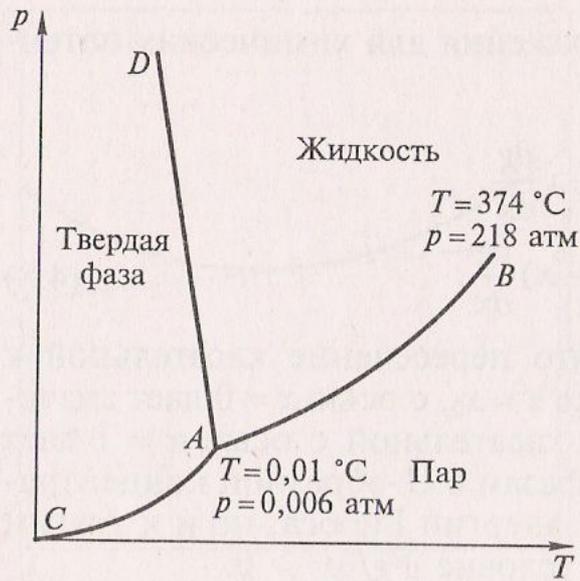


**В полях:**  
 $f = 1 + 2 - 1 = 2$

**На линиях**  
**2-х фазных равновесий:**  
 $f = 1 + 2 - 2 = 1$

**В тройной точке:**  
 $f = 1 + 2 - 3 = 0$

# Сравнение диаграмм воды и серы



Уравнение Клаузиуса-Клапейрона  $dp/dT = \frac{\Delta H}{T \Delta v}$

$\Delta H$  кристаллизации  $< 0$        $dp/dT > 0$ , если  $V_{\text{уд. твердого}} < V_{\text{уд. жидкого}}$

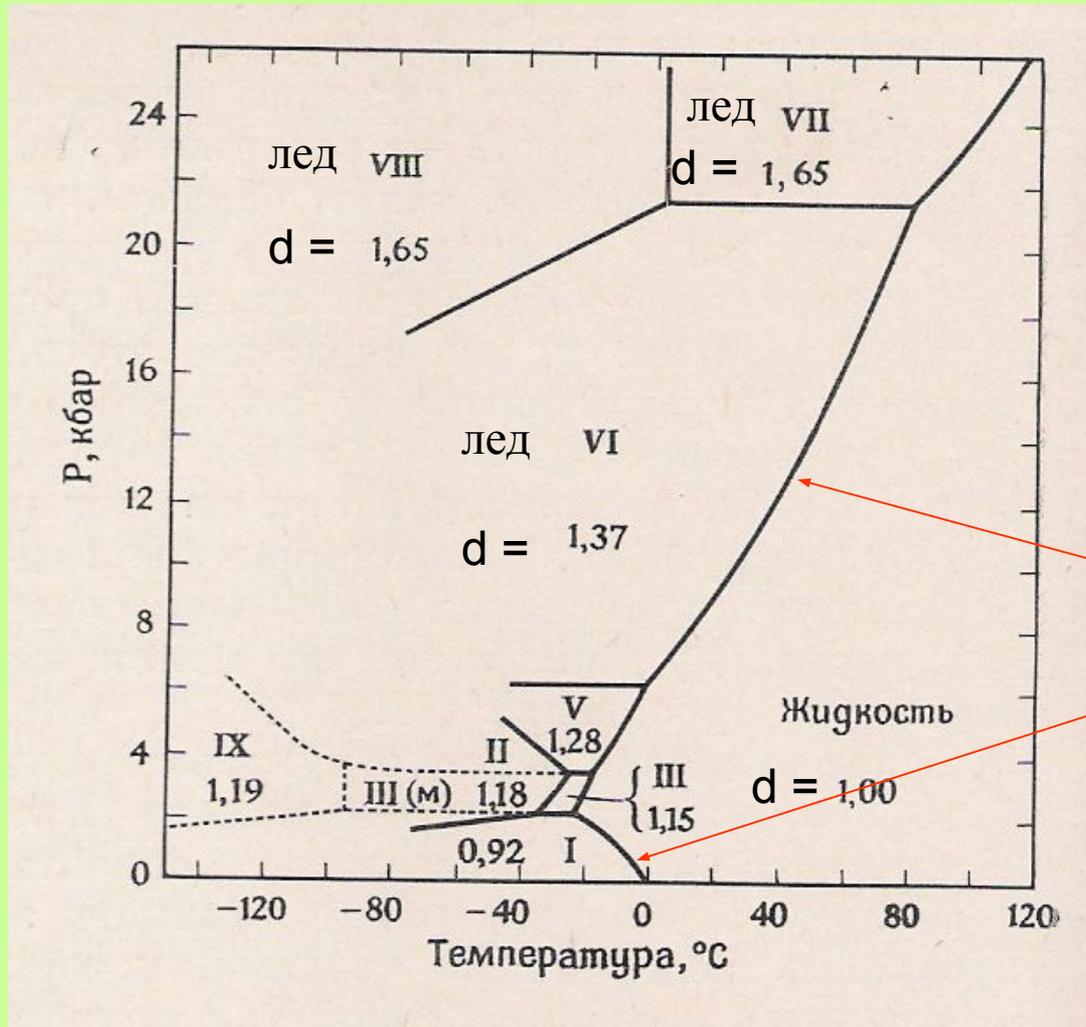
$dp/dT < 0$ , если  $V_{\text{уд. твердого}} > V_{\text{уд. жидкого}}$

$dp/dT < 0$



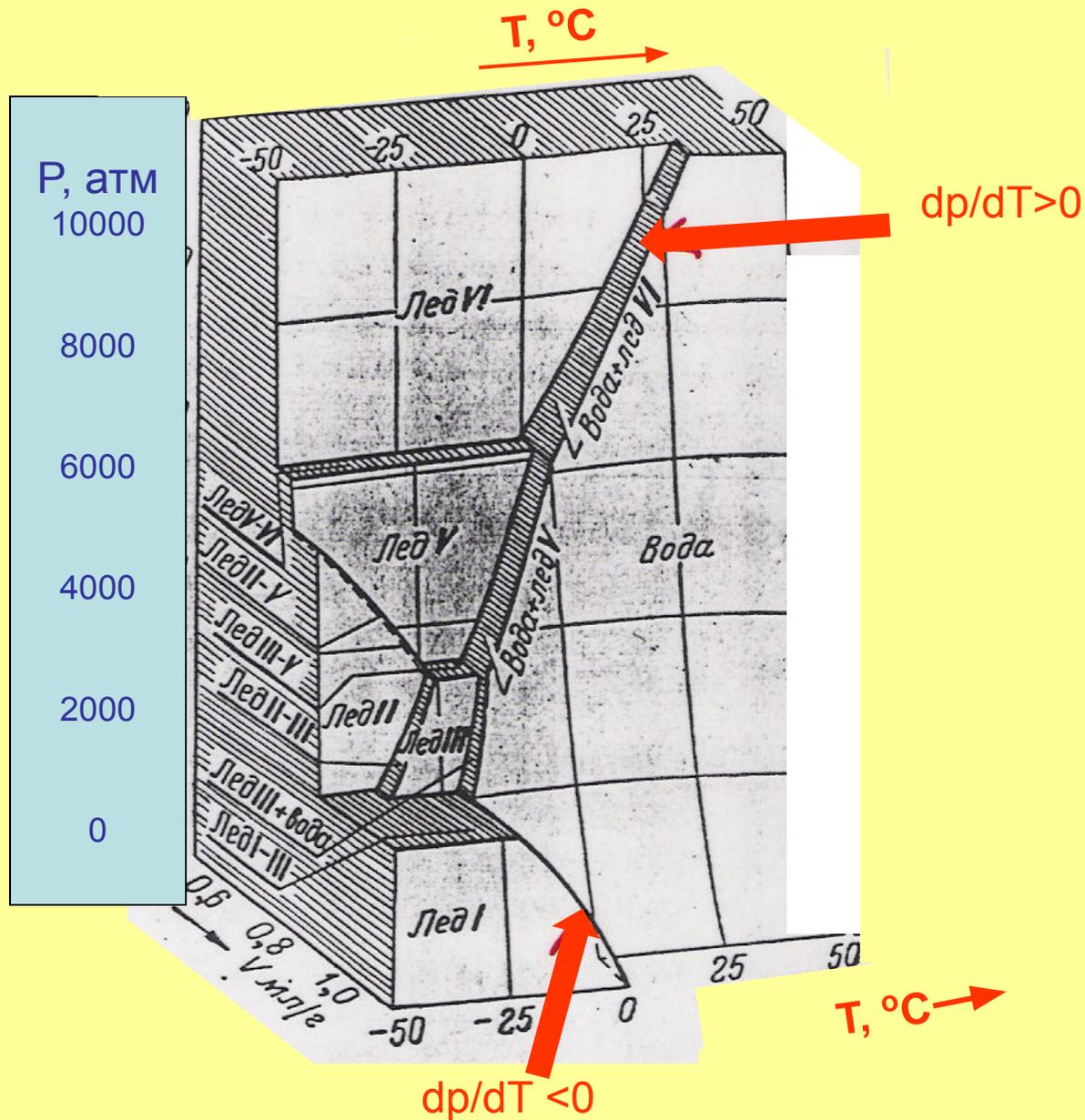
$dp/dT > 0$

# P – T диаграмма воды в широкой области давлений

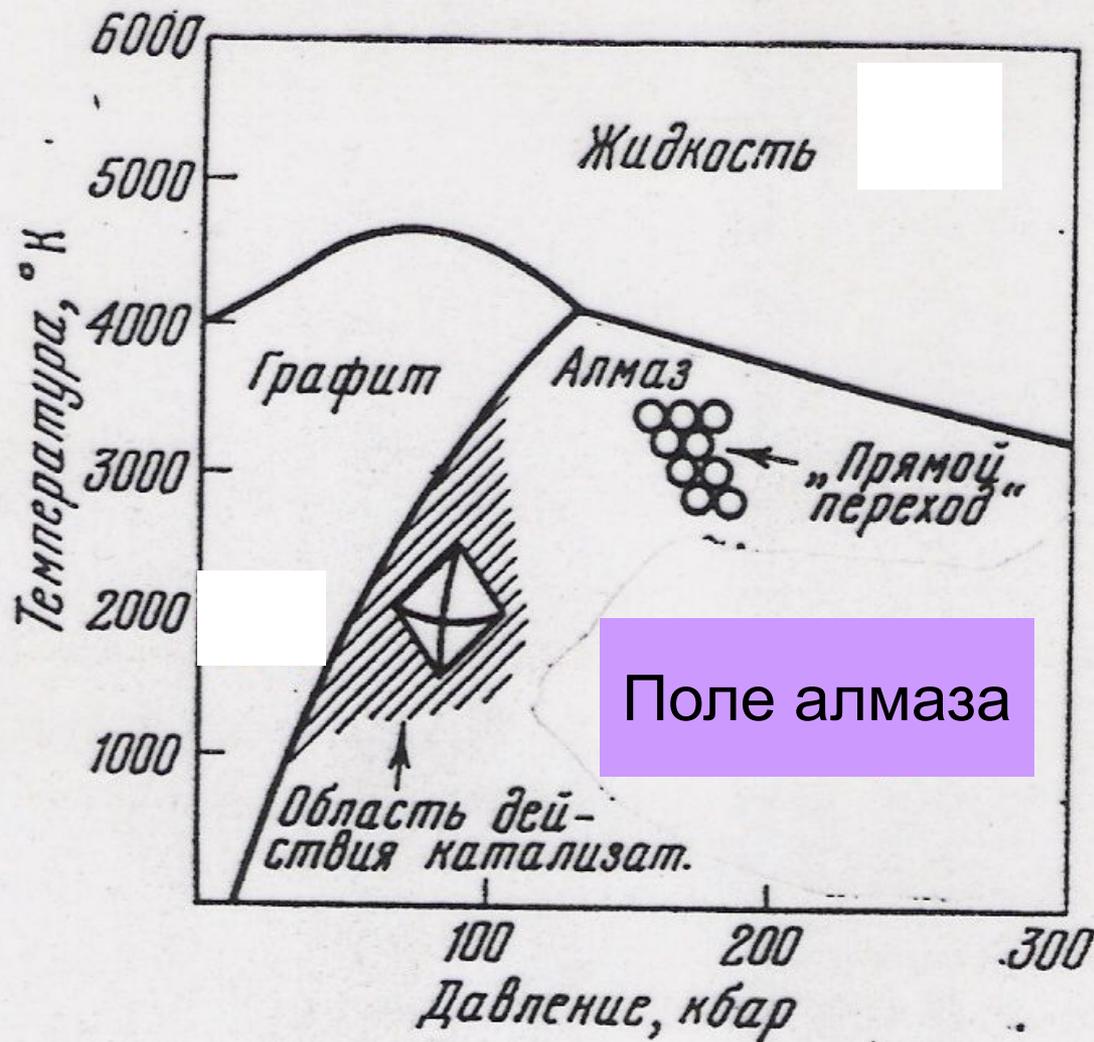


Сравнить  $dp/dT$

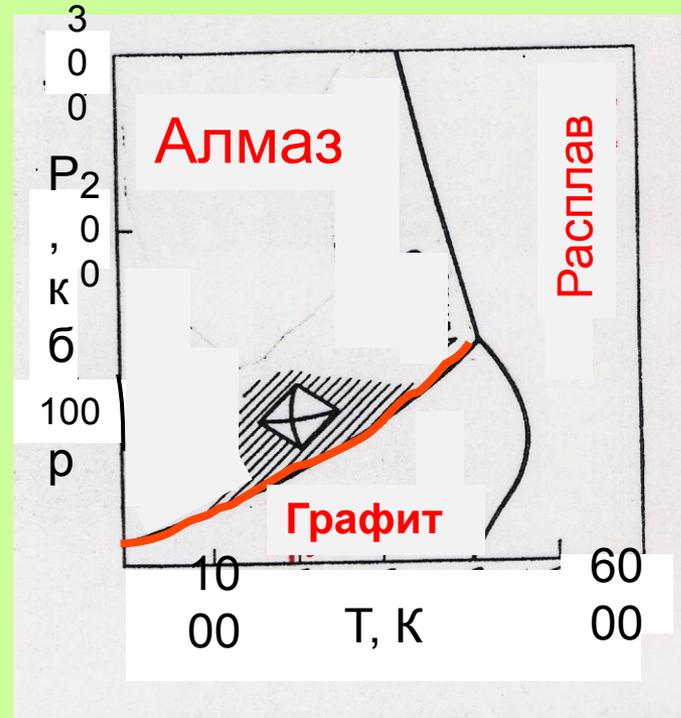
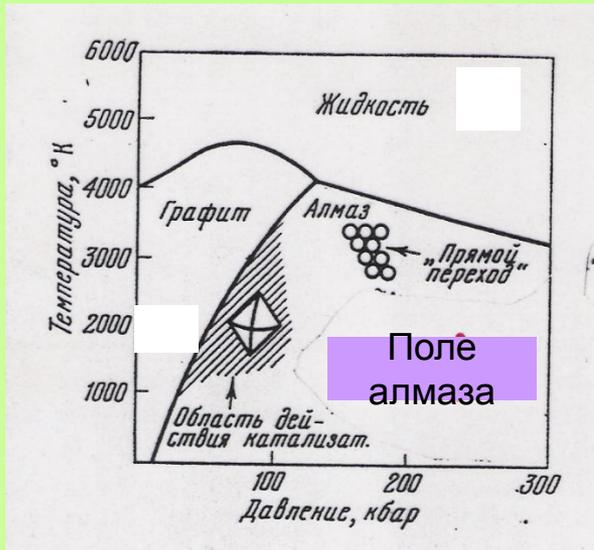
# P – V – T Диаграмма состояния воды при высоком давлении



# Диаграмма состояния углерода



# Диаграмма состояния углерода



Алмаз более устойчив, чем графит при  
 **$P > 5,5 + 26,4 \cdot 10^{-3} T \text{ (К)}, \text{ тыс. атм.}$**   
Уравнение Лейпунского (1939 г.)



Цех установок роста алмазов



Установка роста алмазов





## Искусственные алмазы ювелирного качества



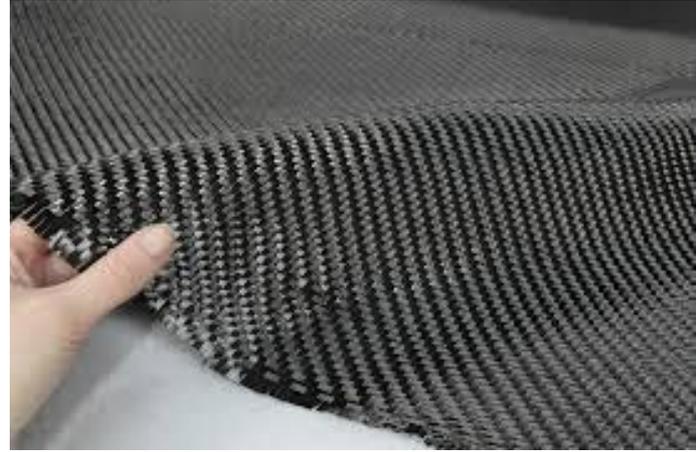
Синтетические алмазы используются в бурении горных пород, металлообработке.



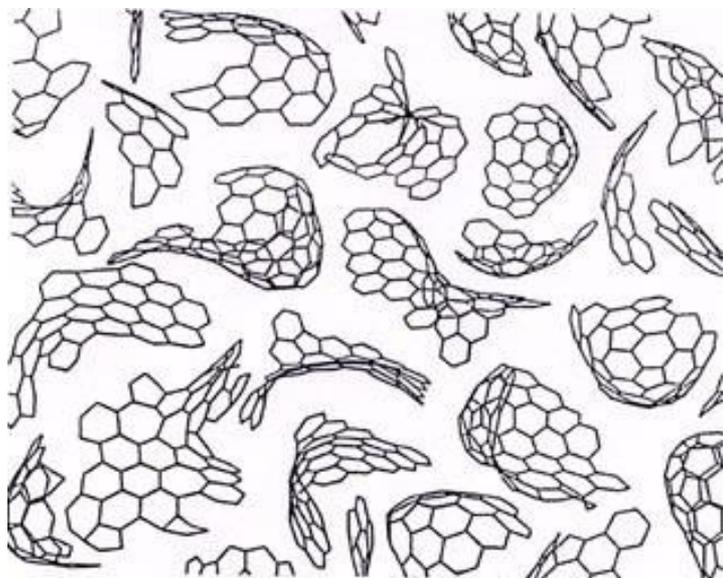
Алмазные полировочные пасты

Техно-КПЛ

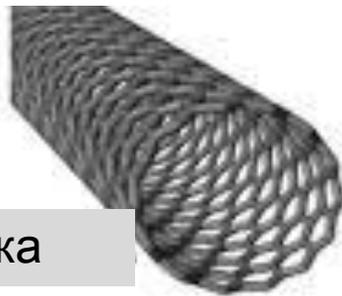
# Разновидности графитовых материалов



# Новые неравновесные высокодисперсные формы углерода



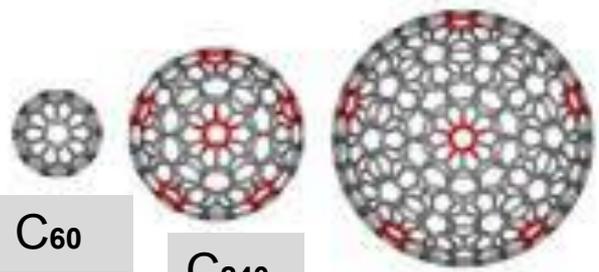
Однослойная нанотрубка



Многослойная нанотрубка



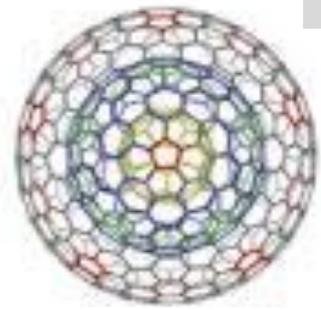
Фуллерены



C<sub>60</sub>

C<sub>240</sub>

C<sub>540</sub>



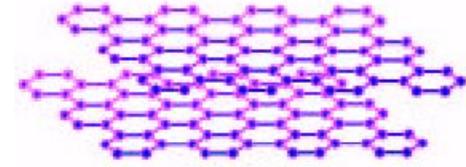
C<sub>60</sub> @ C<sub>240</sub> @ C<sub>540</sub>

# Как и почему образуются нанотрубки?

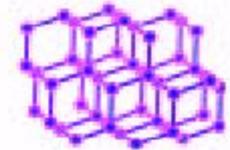
Углерод

- Графит(в обычных условиях)  
 $sp^2$  гибридизация: плоские сетки
- Алмаз (высокие Т и Р)  
 $sp^3$  гибридизация : кубическая стр-ра

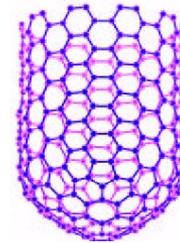
Нанотрубки/Фуллерены (в некоторых условиях)  
 $sp^2 + sp^3$



графит



Алмаз



нанотрубка

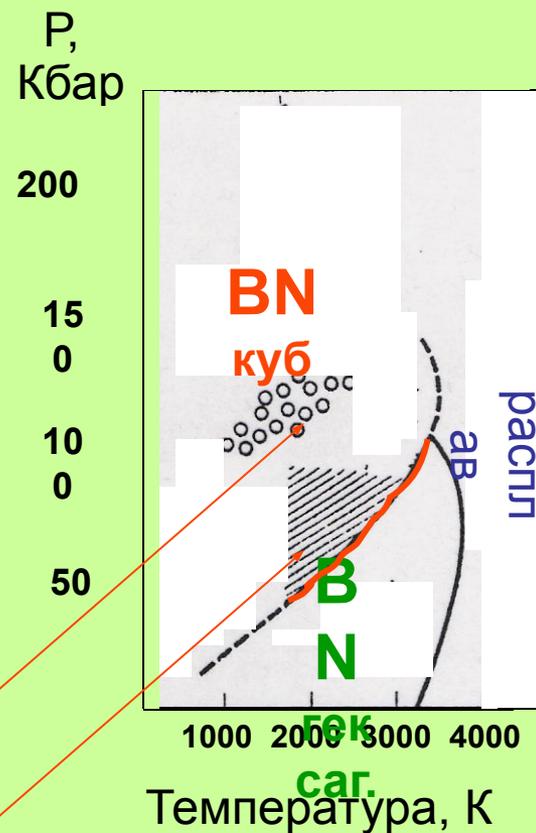
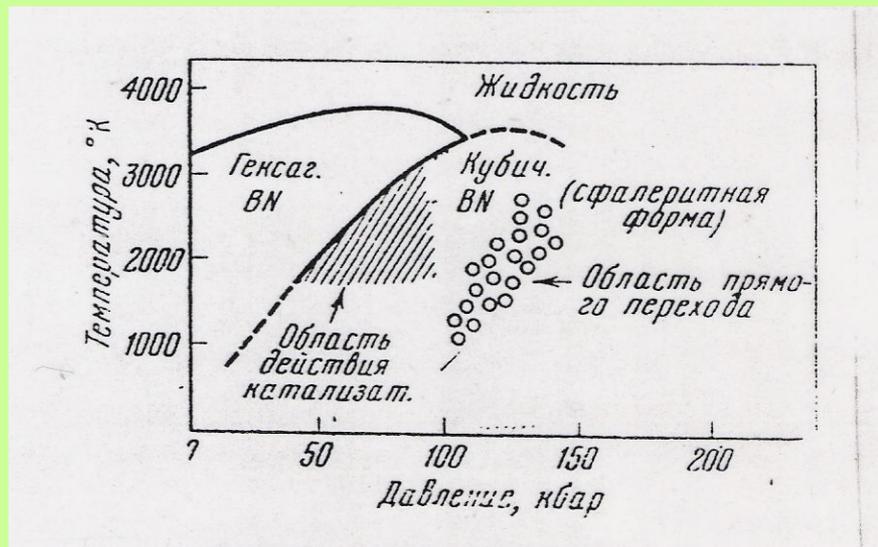


$C_{60}$

фуллерен

Оборванные связи на краях графеновых слоев повышают энергию слоя. Сворачивание слоев устраняет оборванные связи и снижает общую энергию системы.

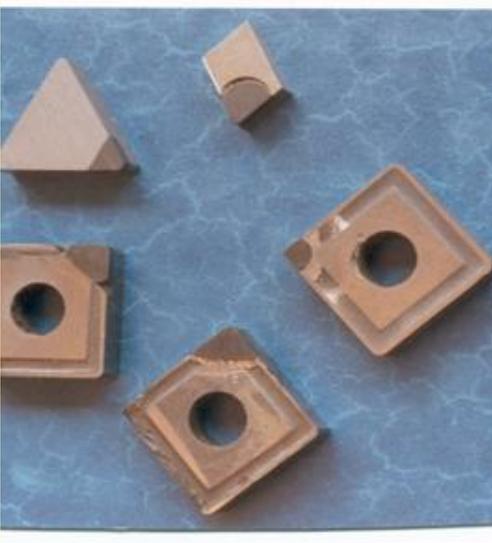
# Фазовая диаграмма нитрида бора BN (аналог углерода).



Область Самопроизвольного перехода

Область превращения при действии катализаторов

# Кубический нитрид бора – высокотвердый материал для режущих инструментов



**BN, в отличие от алмаза, инертен по отношению к Fe и поэтому может быть использован для высокоскоростной обработки черных металлов (сталей и чугунов).**

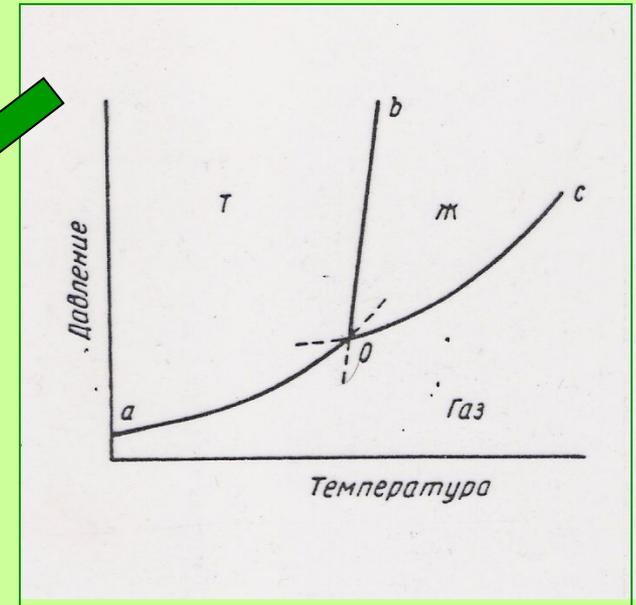
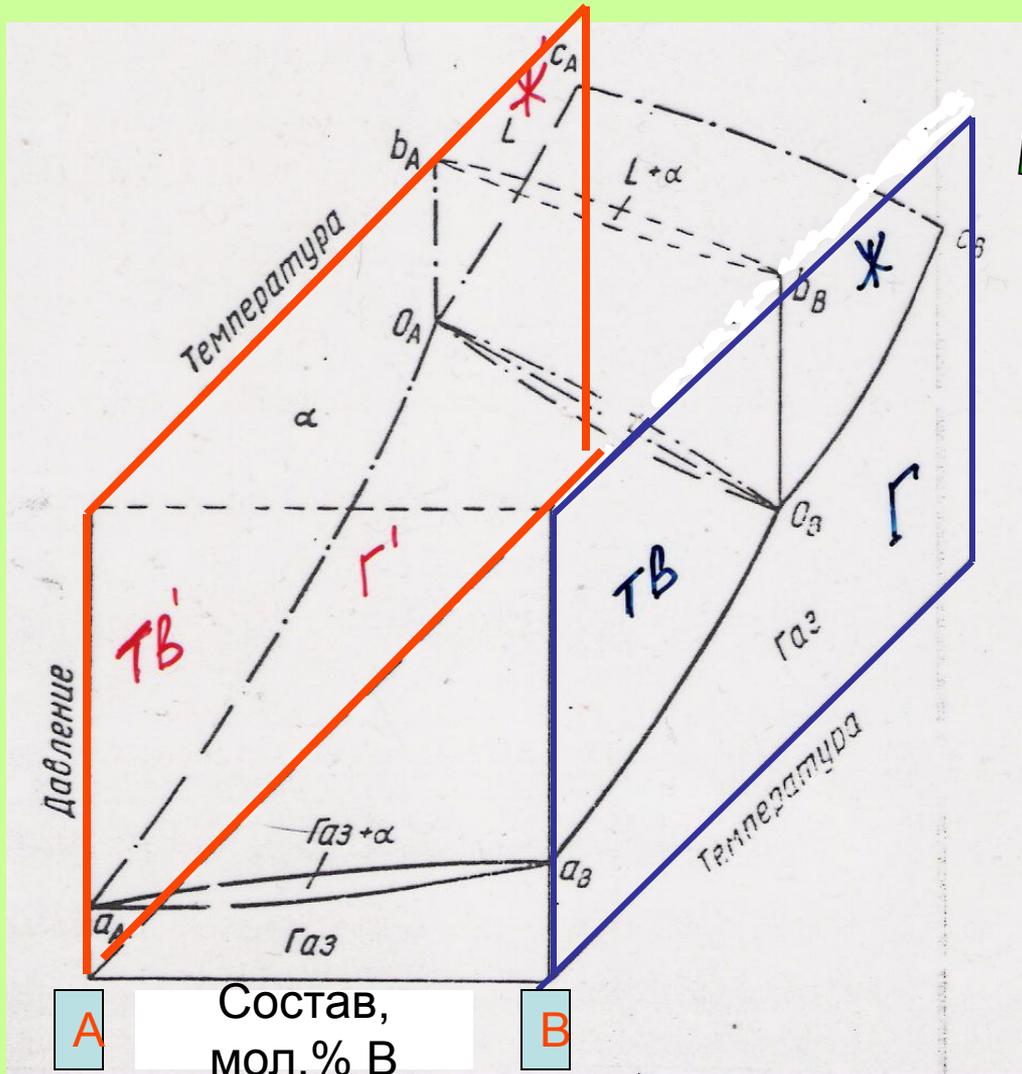


**Двухкомпонентные  
(бинарные)  
СИСТЕМЫ**

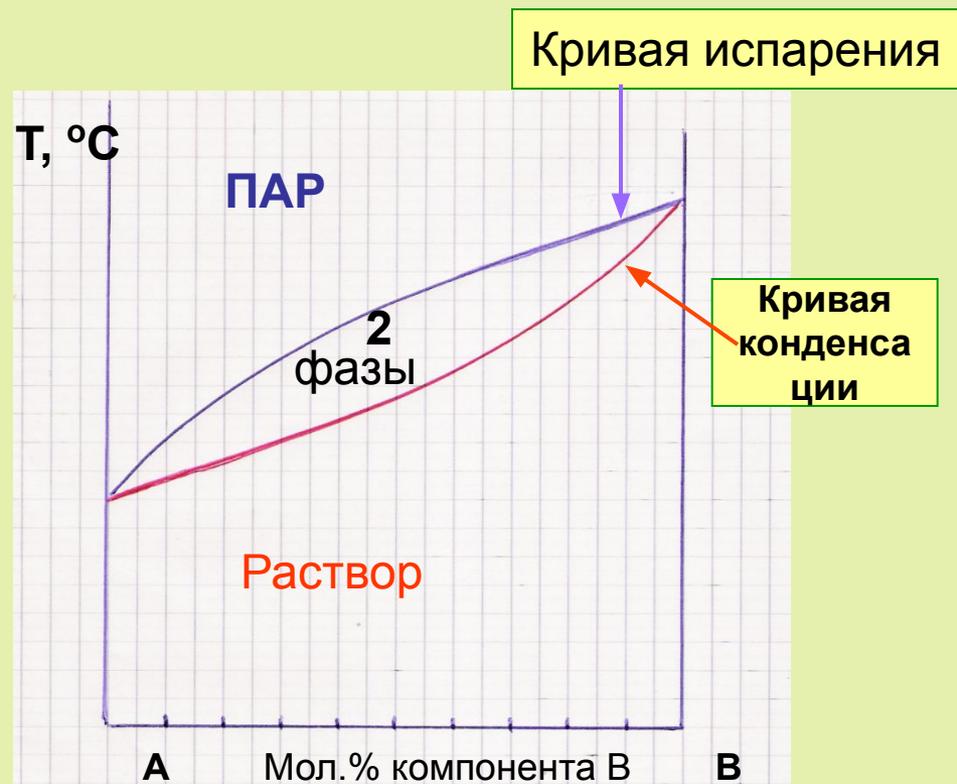
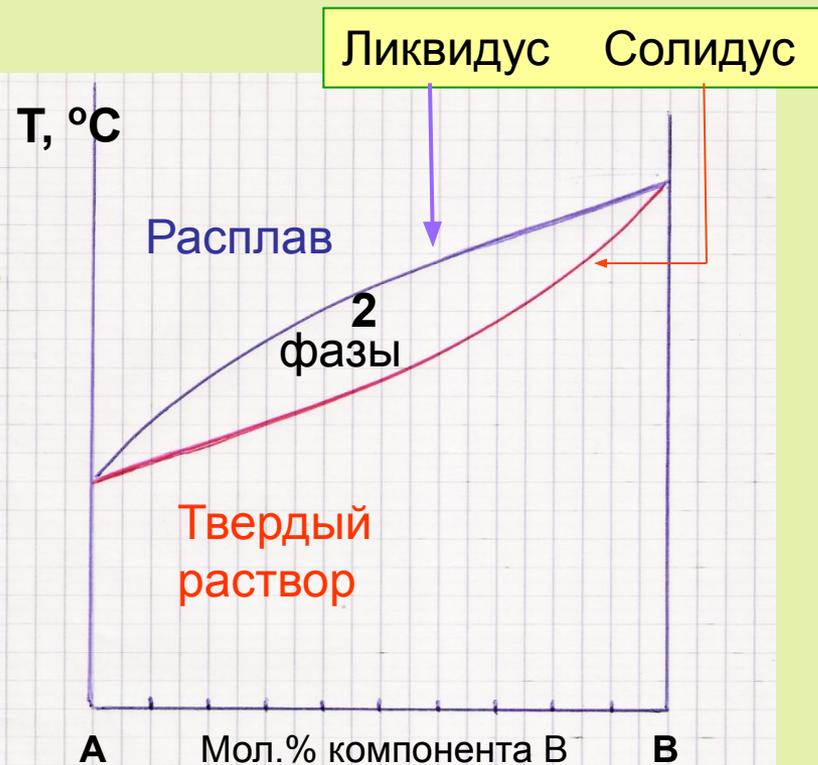
# Классификация равновесий в бинарных системах признаку вариантности ( $P=\text{const}$ )

Конгруэнтные	Инконгруэнтные	
2-фазные		3-фазные
<p>1. Изоморфные смеси с экстремумом на кривой равновесия</p> <div data-bbox="96 635 595 728" style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> <math display="block">f = 1 + 1 - 2 = 0</math> </div> <p>в равновесии</p> <p>А) жидкость – пар                      Б) жидкость – тв. раствор                      В) тв. раствор 1-тв. раствор 2</p> <p>2. Конгруэнтное плавление (испарение, сублимация) химических соединений</p>	<p>Изоморфные смеси без экстремума на кривой равновесия</p> <div data-bbox="724 621 1174 714" style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> <math display="block">f = 2 + 1 - 2 = 1</math> </div> <p>в равновесии</p> <p>А) жидкость – пар                      Б) жидкость – тв. раствор                      В) тв. раствор 1-тв. раствор 2</p>	<div data-bbox="1367 396 1818 489" style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> <math display="block">f = 2 + 1 - 3 = 0</math> </div> <p>В равновесии комбинации фаз в различных агрегатных состояниях:</p> <div data-bbox="1367 806 1738 963" style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{matrix} \mathbf{Ж} &amp; - &amp; \mathbf{ТВ} &amp; - &amp; \mathbf{\Gamma} \\ 1,2 &amp; &amp; 1,2 &amp; &amp; \\ ,3 &amp; &amp; ,3 &amp; &amp; \end{matrix}</math> </div> <p>А) при охлаждении</p> <div data-bbox="1458 1049 1864 1106" style="text-align: center;"> <math display="block">1 \longrightarrow 2 + 3</math> </div> <p>Б) при охлаждении</p> <div data-bbox="1420 1263 1767 1335" style="text-align: center;"> <math display="block">2 + 3 \longrightarrow 1</math> </div>

# Топологическая взаимосвязь диаграмм состояния одно- и двухкомпонентных систем



# Условно-моновариантные процессы при различных агрегатных состояниях фаз-участников (при $P = \text{const}$ )

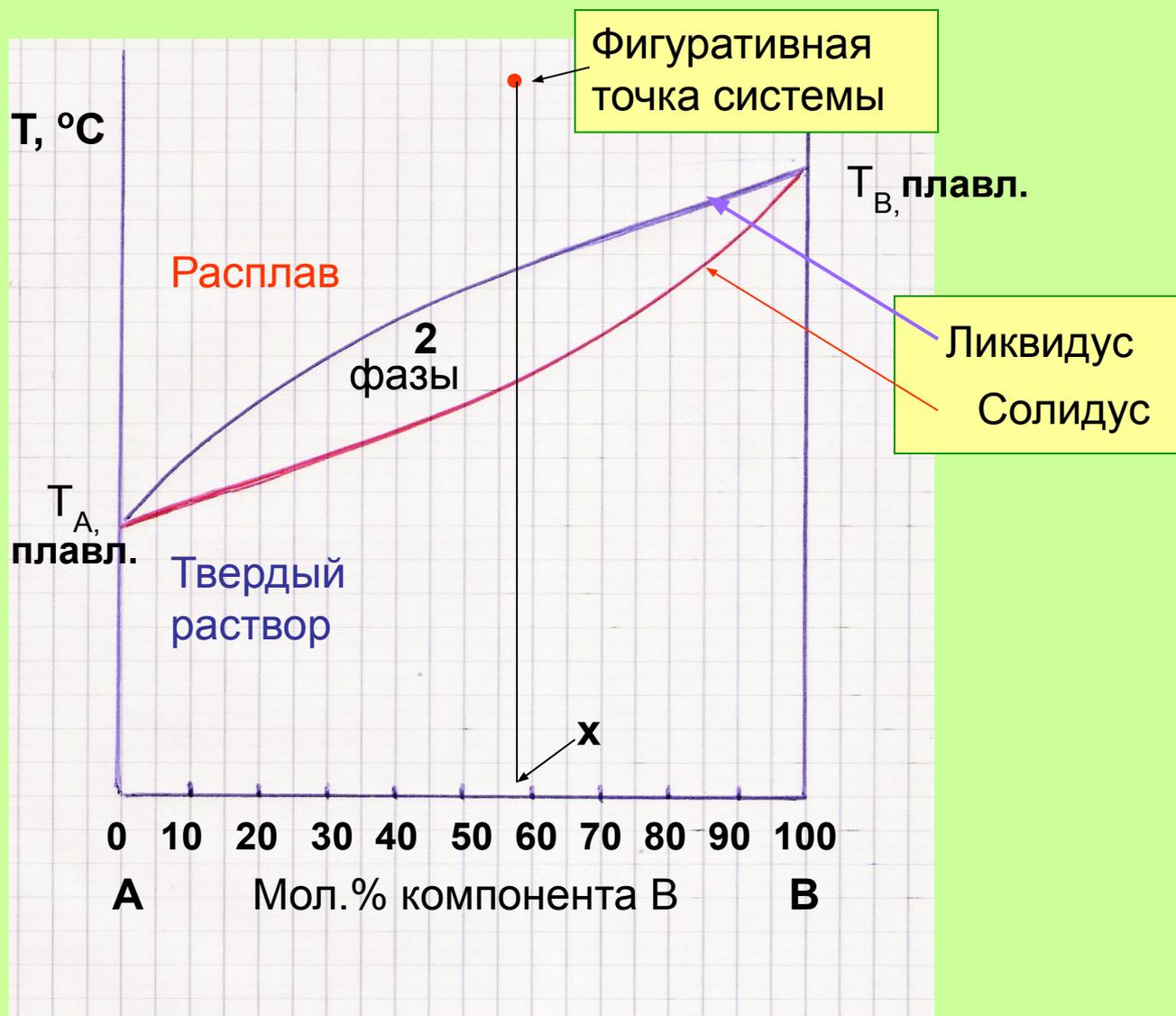


Плавление –  
кристаллизация  
изоморфных смесей

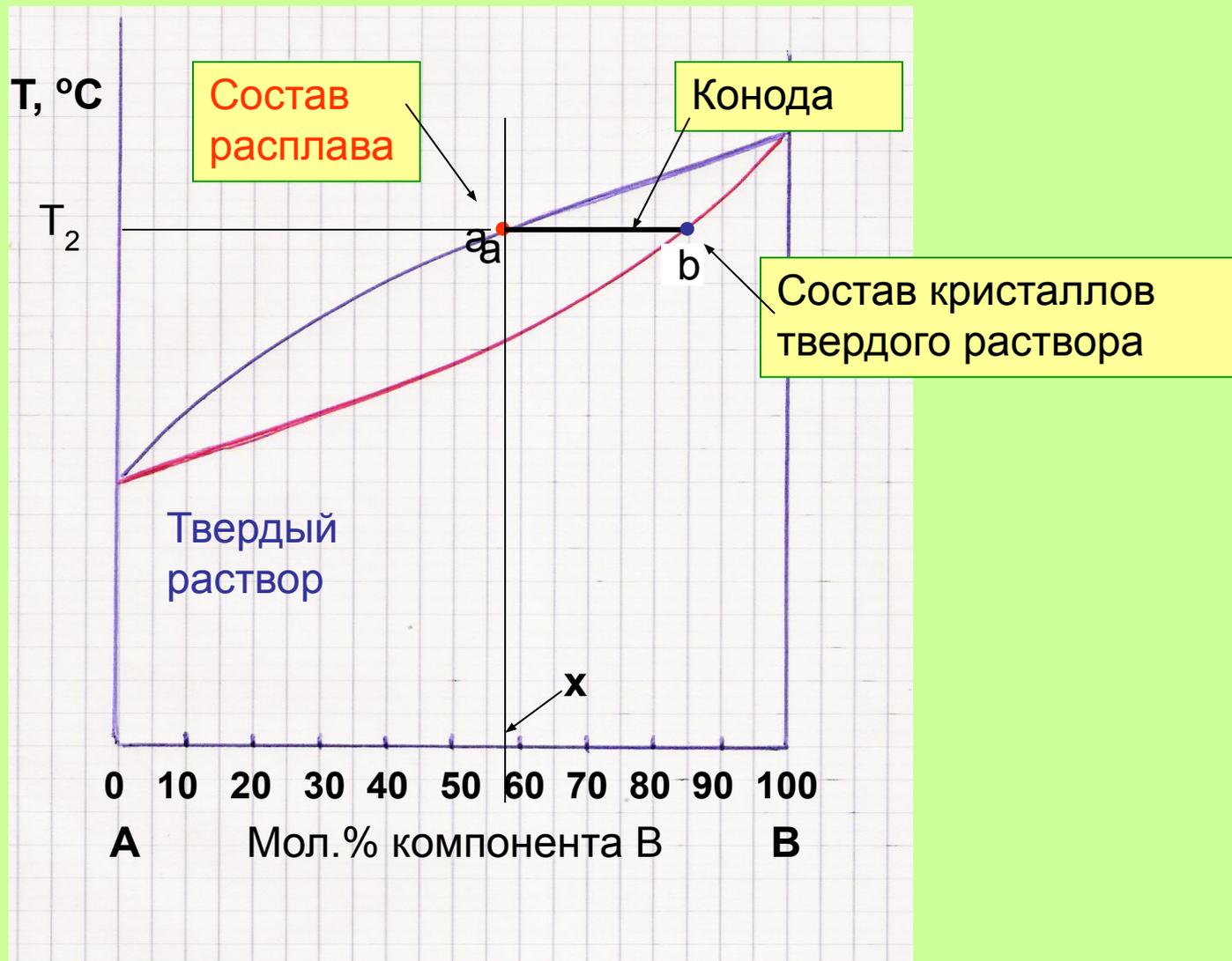
Испарение –  
конденсация  
изоморфных смесей

$$f = 2 + 1 - 2 = 1$$

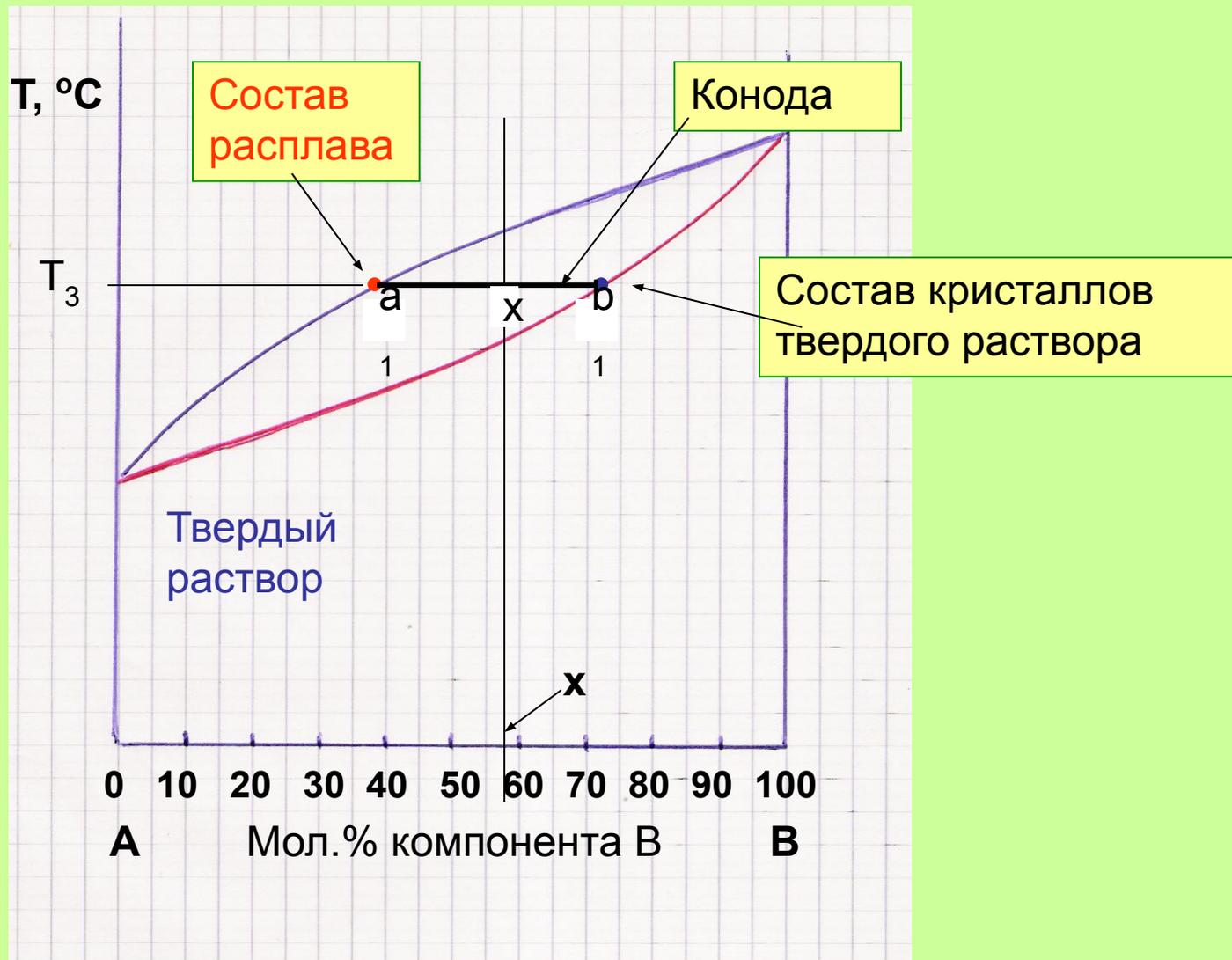
# Моновариантный процесс кристаллизации изоморфных смесей. 1



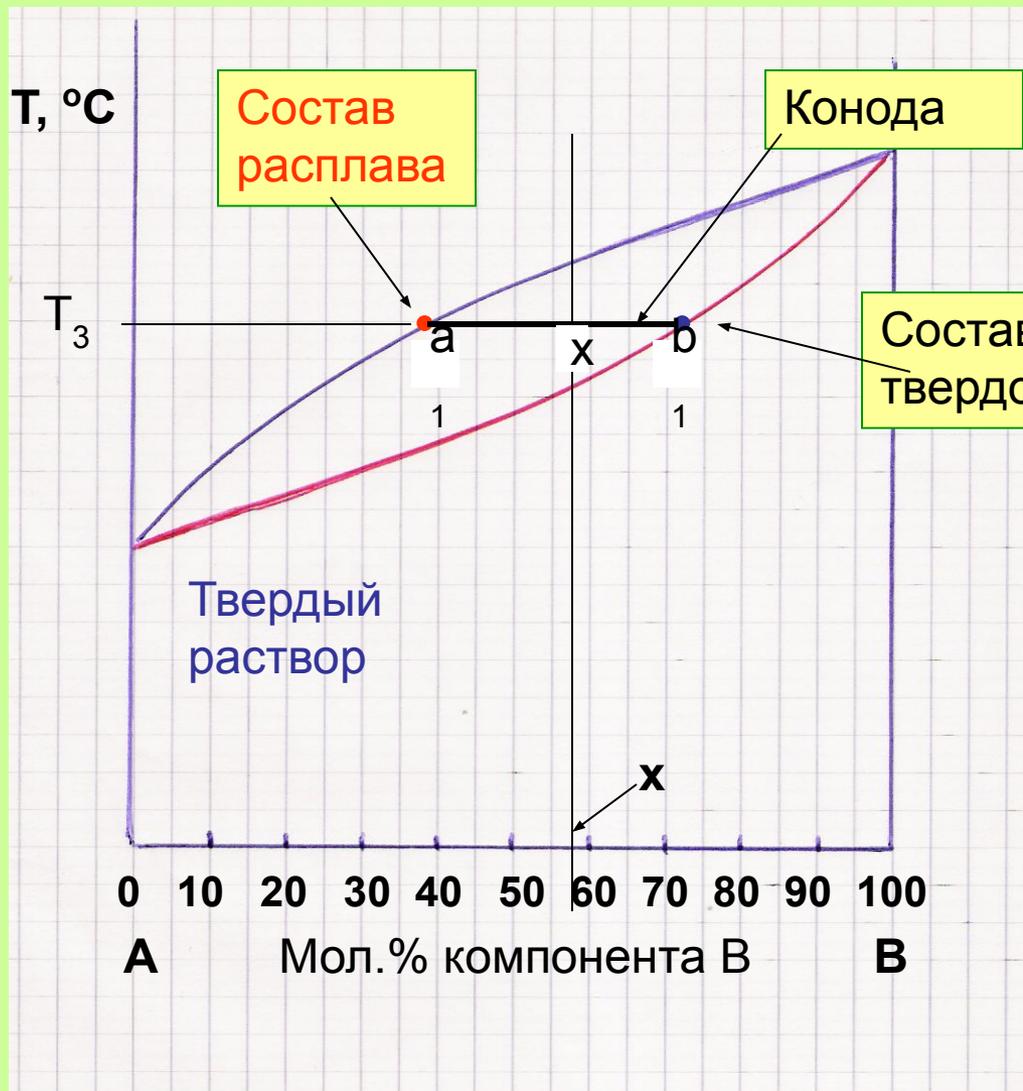
$$f = 2 + 1 - 2 = 1$$



$$f = 2 + 1 - 2 = 1$$



$$f = 2 + 1 - 2 = 1$$



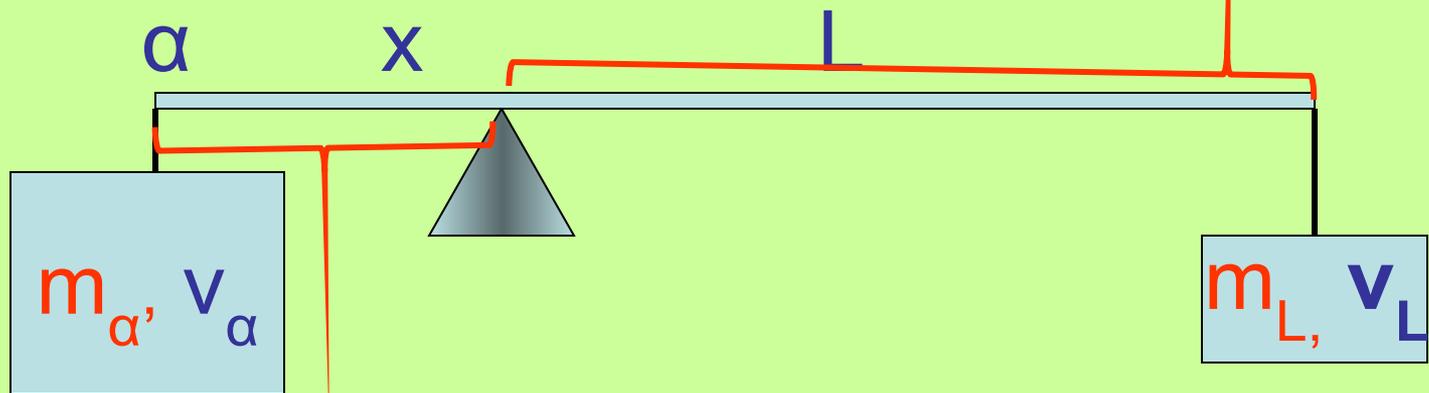
$$\frac{V_{\text{расплава}}}{V_{\text{тв.раствора}}} = \frac{xb_1}{a_1x}$$

# Правило рычага

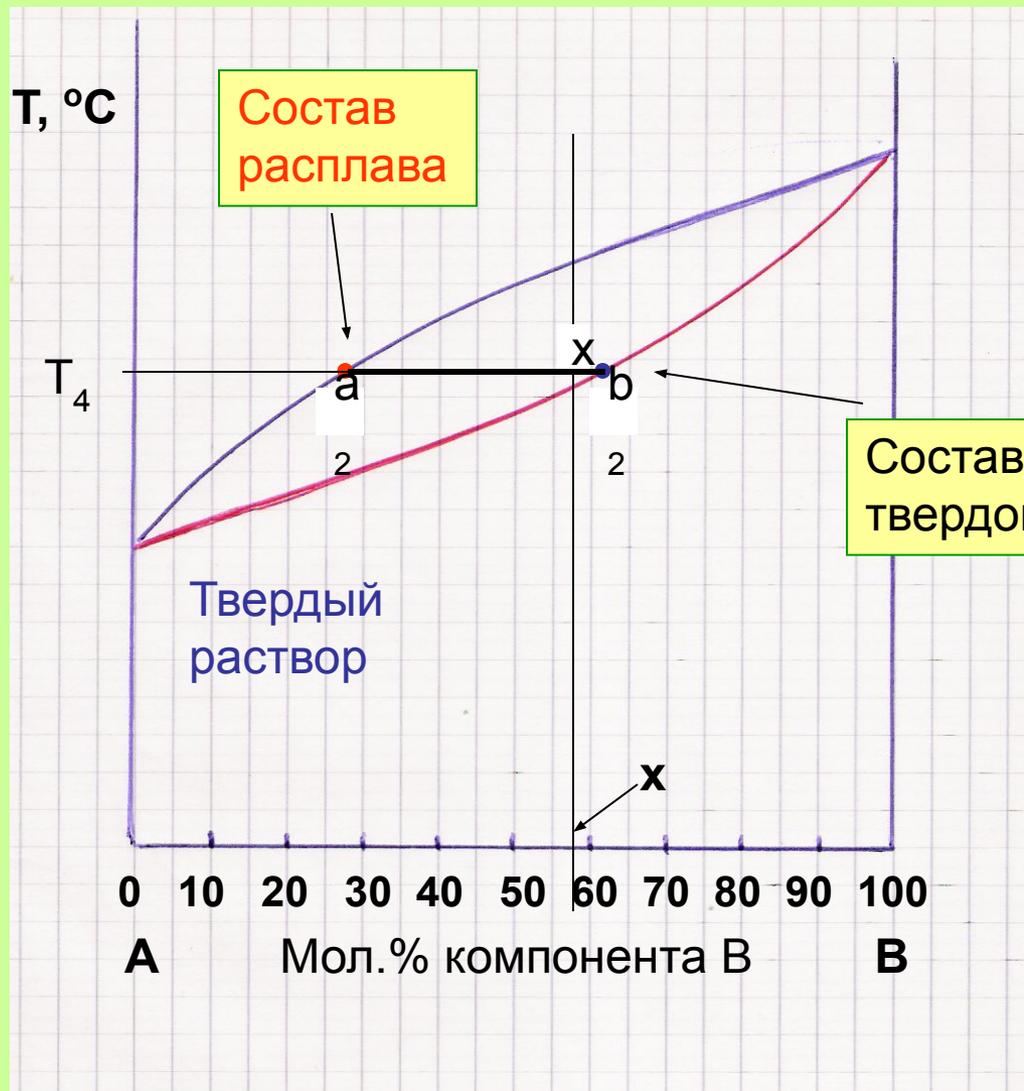
Соотношение **масс** (чисел молей) равновесных фаз – участников двухфазного инконгруэнтного процесса обратно отношению отрезков конноды от фигуративных точек этих фаз до фигуративной точки системы.

! Если состав в % мас.:  $m_{\alpha} / m_L = x_L / x_{\alpha}$

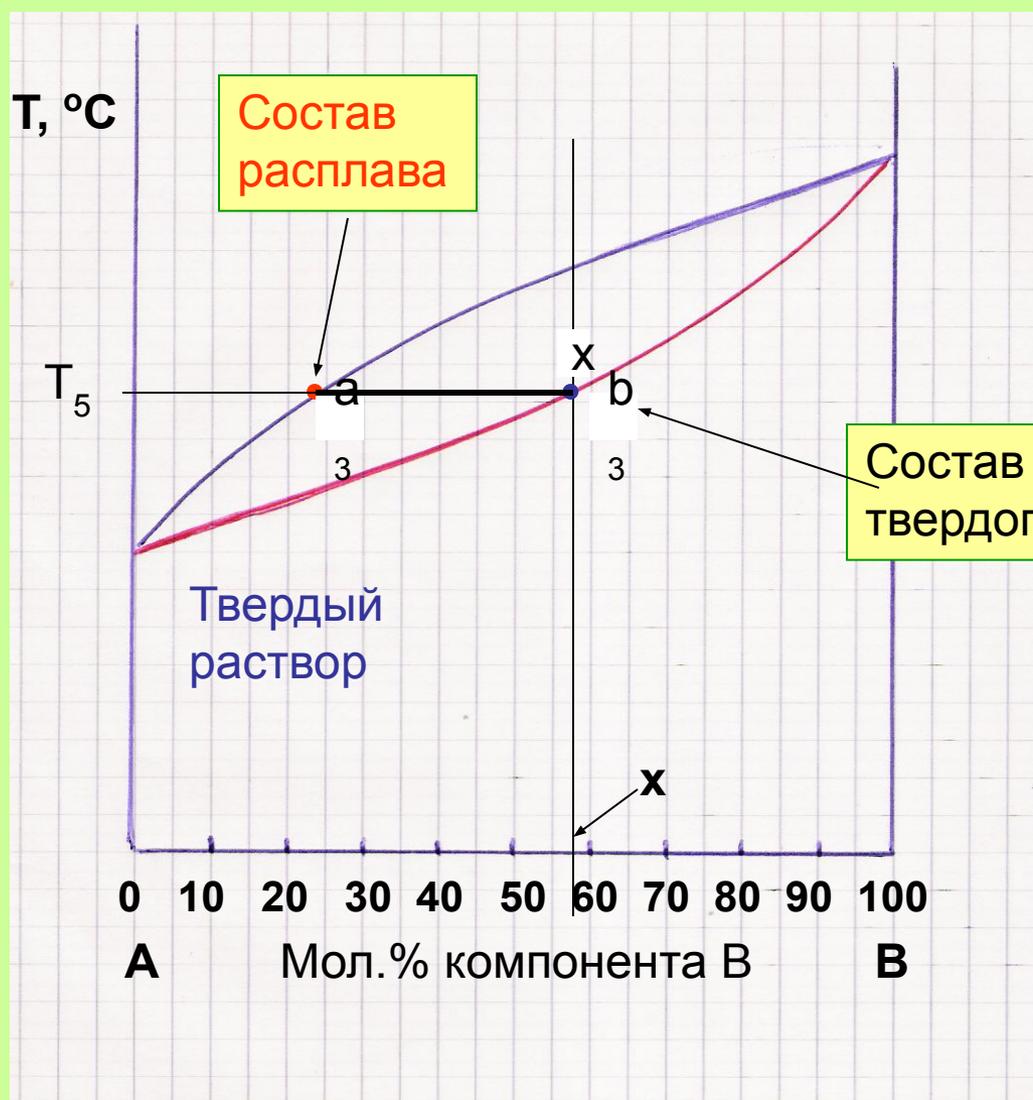
! Если состав в % мол.:  $v_{\alpha} / v_L = x_L / x_{\alpha}$



$$f = 2 + 1 - 2 = 1$$



$$f = 2 + 1 - 2 = 1$$



# Инконгруэнтные превращения в изоморфных смесях

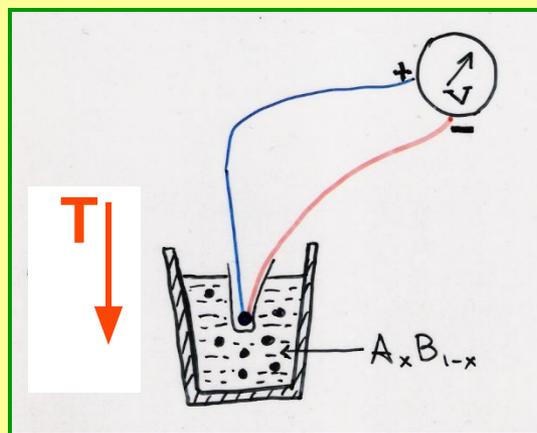
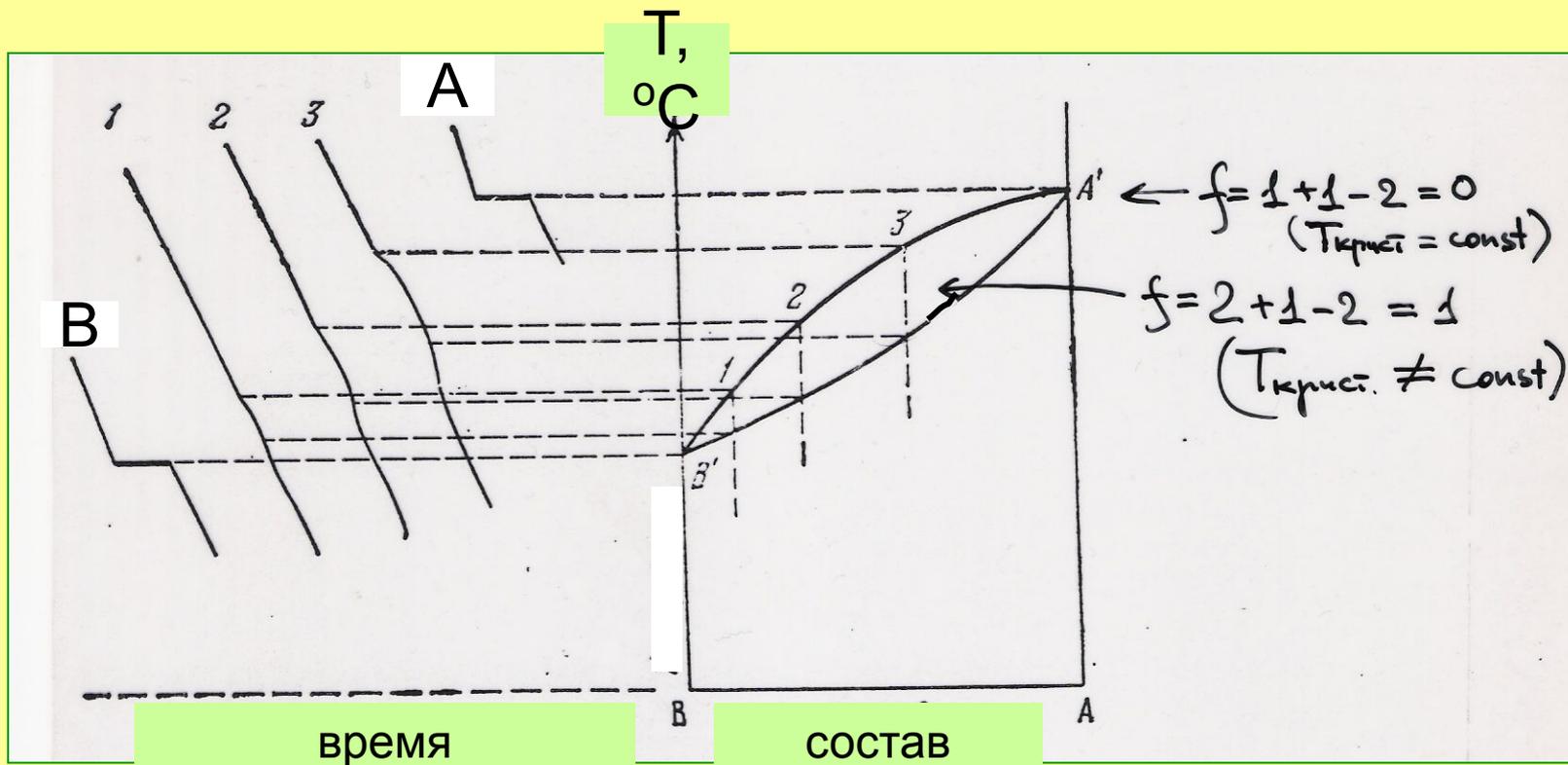
$$f = 2 + 1 - 2 = 1$$

Условно моновариантное превращение.

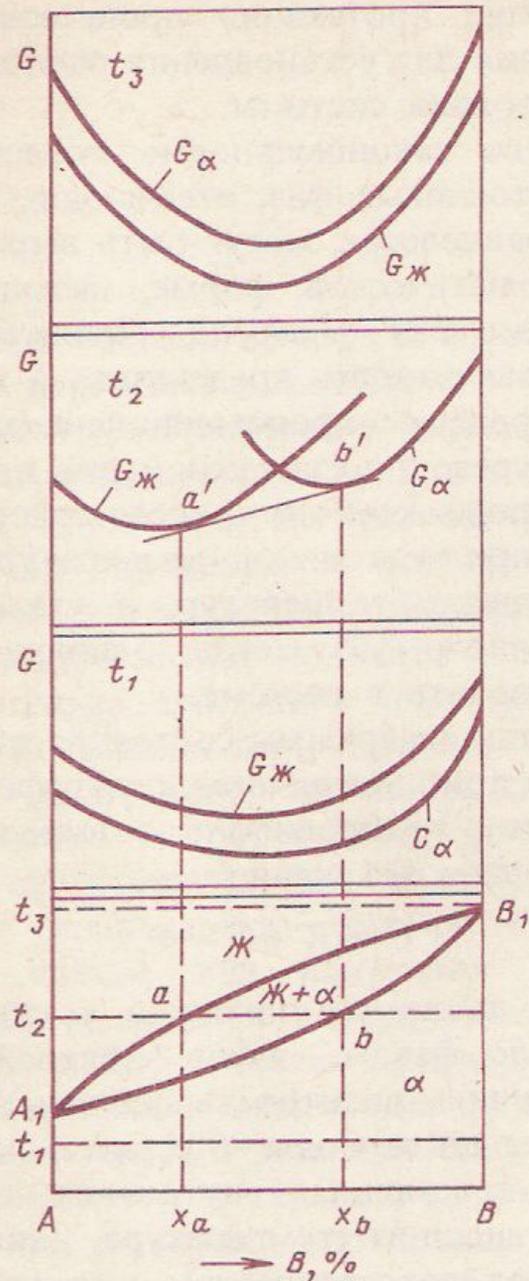
*Смысл моновариантности ( $f = 1$ ):*

1. Состав обеих равновесных фаз однозначно определяется температурой. Для определения состава фаз надо провести конноду при выбранной температуре.
2. Данный состав фазы может быть реализован только при вполне определенной температуре. Этому составу равновесна вторая фаза также вполне определенного состава.

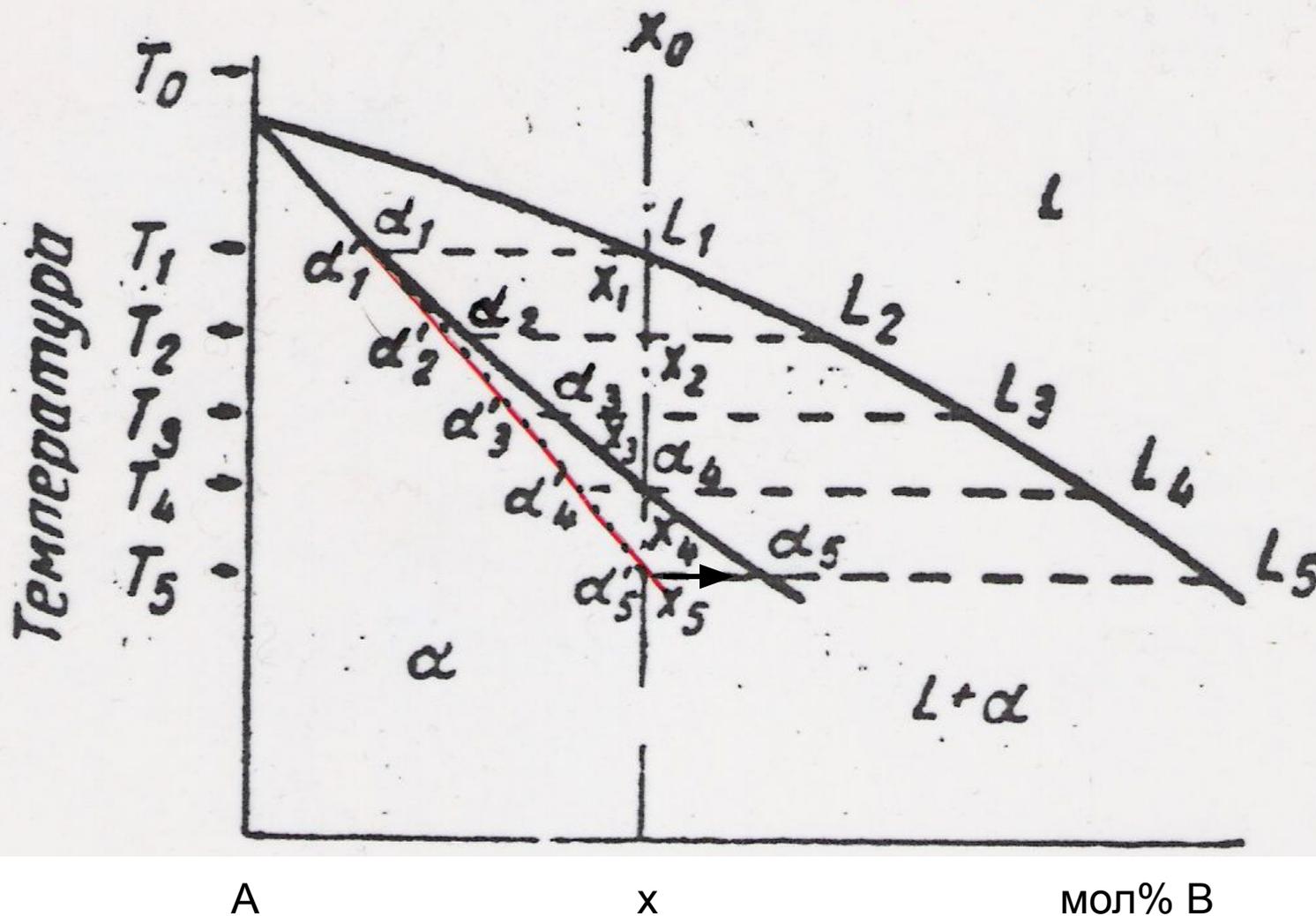
# Термический анализ двухкомпонентной системы (кривые охлаждения)



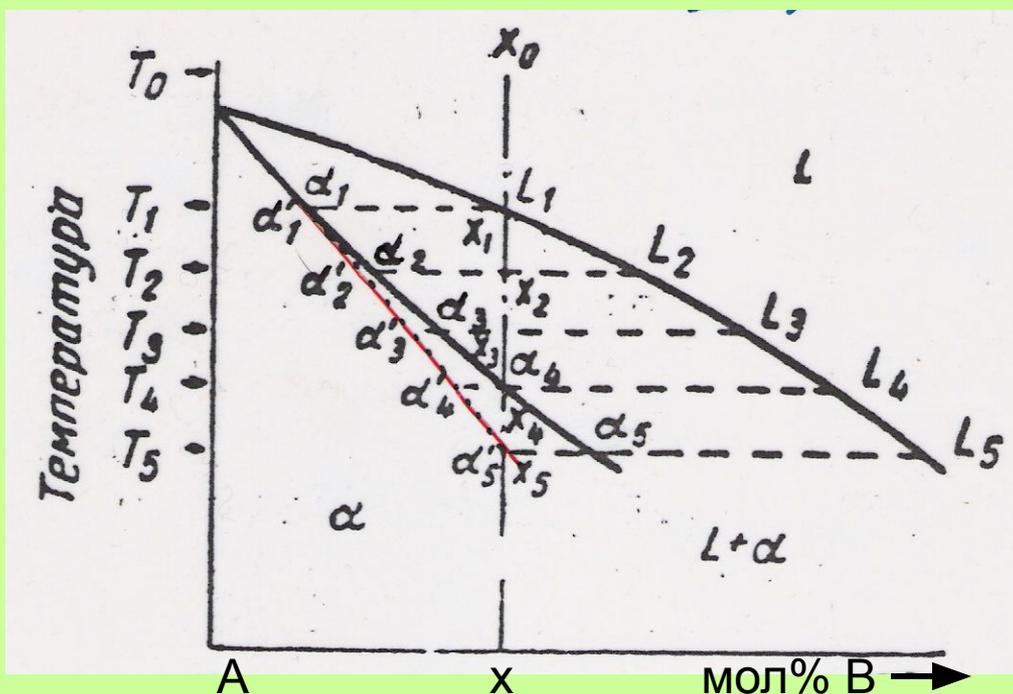
**Термодинамическое обоснование вида бинарных диаграмм с изоморфными смесями.**



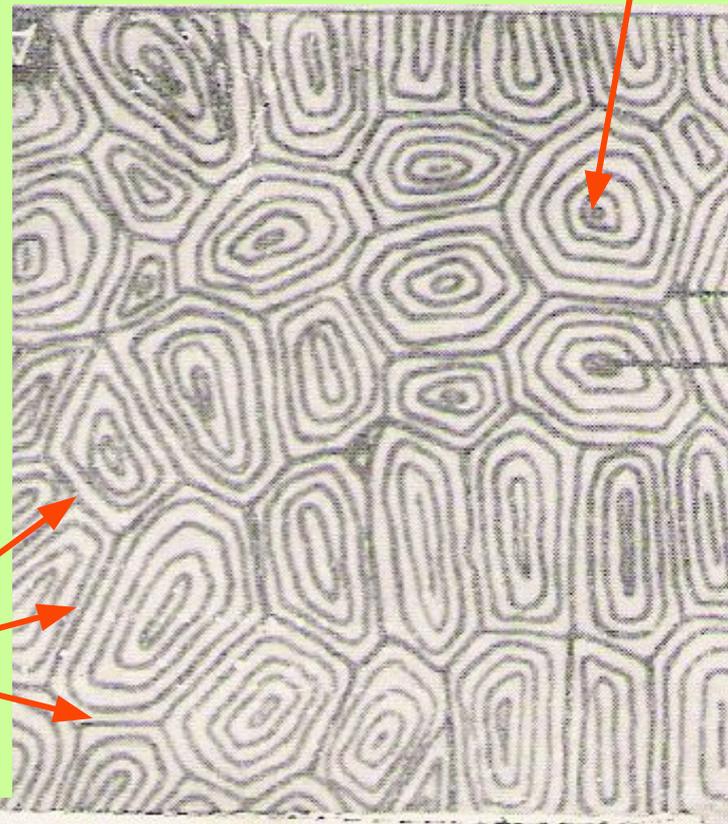
# Моновариантный процесс при реальных скоростях охлаждения расплавов: ликвация.



# Ликвация при реальных скоростях охлаждения расплавов



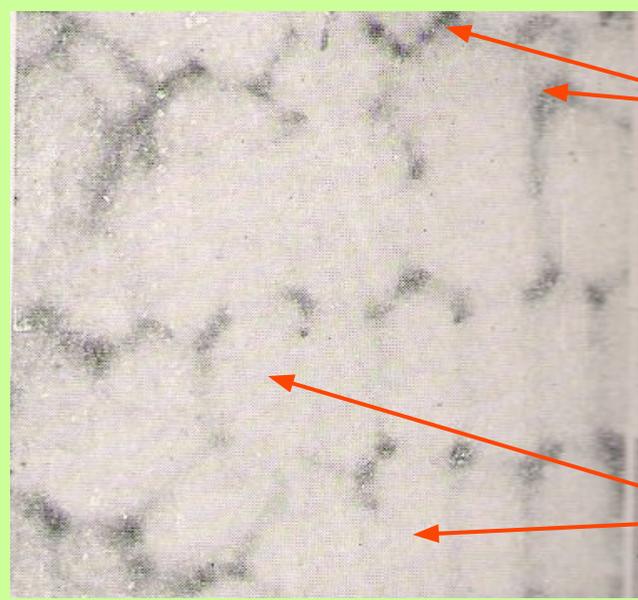
Сердцевина дендрита  
закристаллизовалась  
вначале



Периферия дендрита  
закристаллизовалась  
в конце

# Диффузионный отжиг ликвидирует последствия ликвации

Микроструктура сплава  $Ni_{0,7}Cu_{0,3}$ . Увеличение 100



Обогаще  
но  
Cu

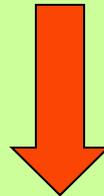
Обогаще  
но  
Ni

До отжига

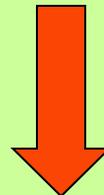


После отжига

**При ликвации остатки расплава сохраняются до  $T < T$  равновесного солидуса.**

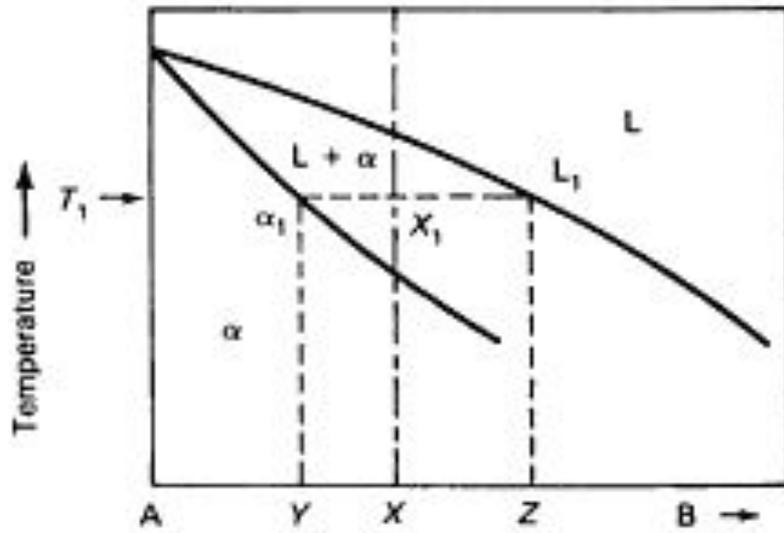


**При нагреве сплавов, подвергшихся ликвации, расплав появляется при  $T < T$  равновесного солидуса.**

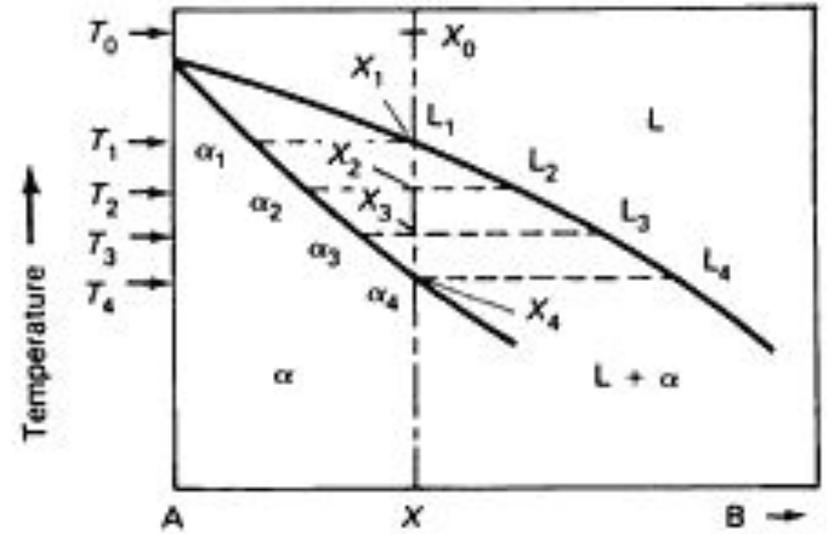


**Горячеломкость сплавов – следствие ликвации в процессе кристаллизации.**

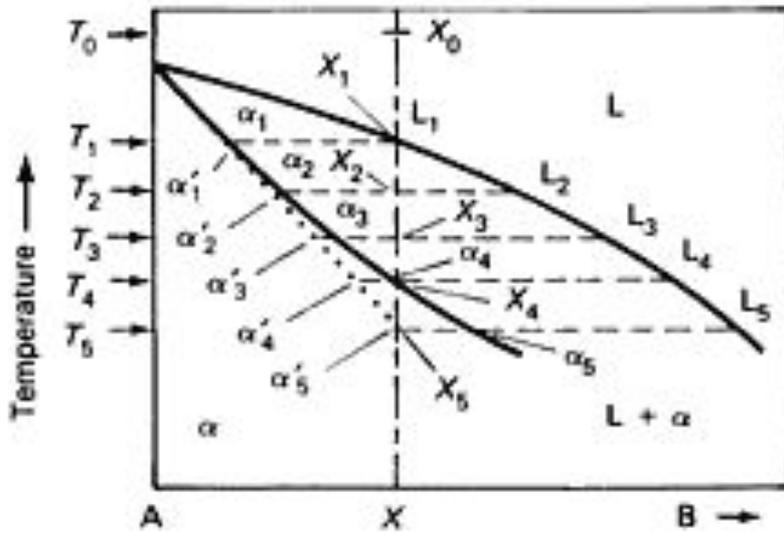
# Ликвация



(a)

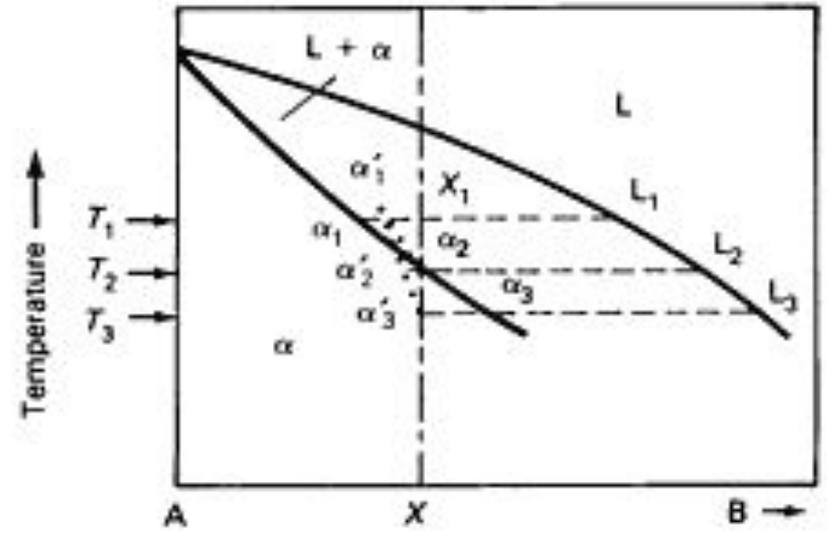


(b)



Composition

(c)



Composition

(d)

