

Фазовые диаграммы

Бокштейн Б. С.

Долгополов Н. А.

Родин А. О.

Похвиснев Ю. В.

кафедра физической химии

2006 г.



Что такое фазовые диаграммы?

Фазовые диаграммы – это способ графического представления состояния равновесия систем, с указанием типа фаз и их параметров (температура, давление и состав), которые могут находиться в состоянии равновесия в системе.

The bottom right corner of the slide features several faint, concentric circles in a lighter shade of blue, resembling ripples on water, which serve as a decorative background element.

Основные замечания

- Для конденсированных систем свойства фаз слабо зависят от давления. Поэтому $C = K - \Phi + 1$
- Если в системе только 2 компонента, то $K=2$ и максимальное число фаз $\Phi_{\text{макс}} = 2 + 1 = 3$.
Итак в системе может быть 1, 2 или 3 фазы
- Координаты для построения диаграмм: температура - состав. Наиболее удобными способом выражения состава являются мольные (или массовые) доли, так как:
 - не зависят от температуры
 - имеет ограниченную область значений от 0 до 1 (или от 0 до 100 в процентах)
 - позволяет легко перейти от концентрации одного компонента к концентрации другого
 - в этих единицах можно выбирать как состав системы целиком, так и состав каждой из фаз

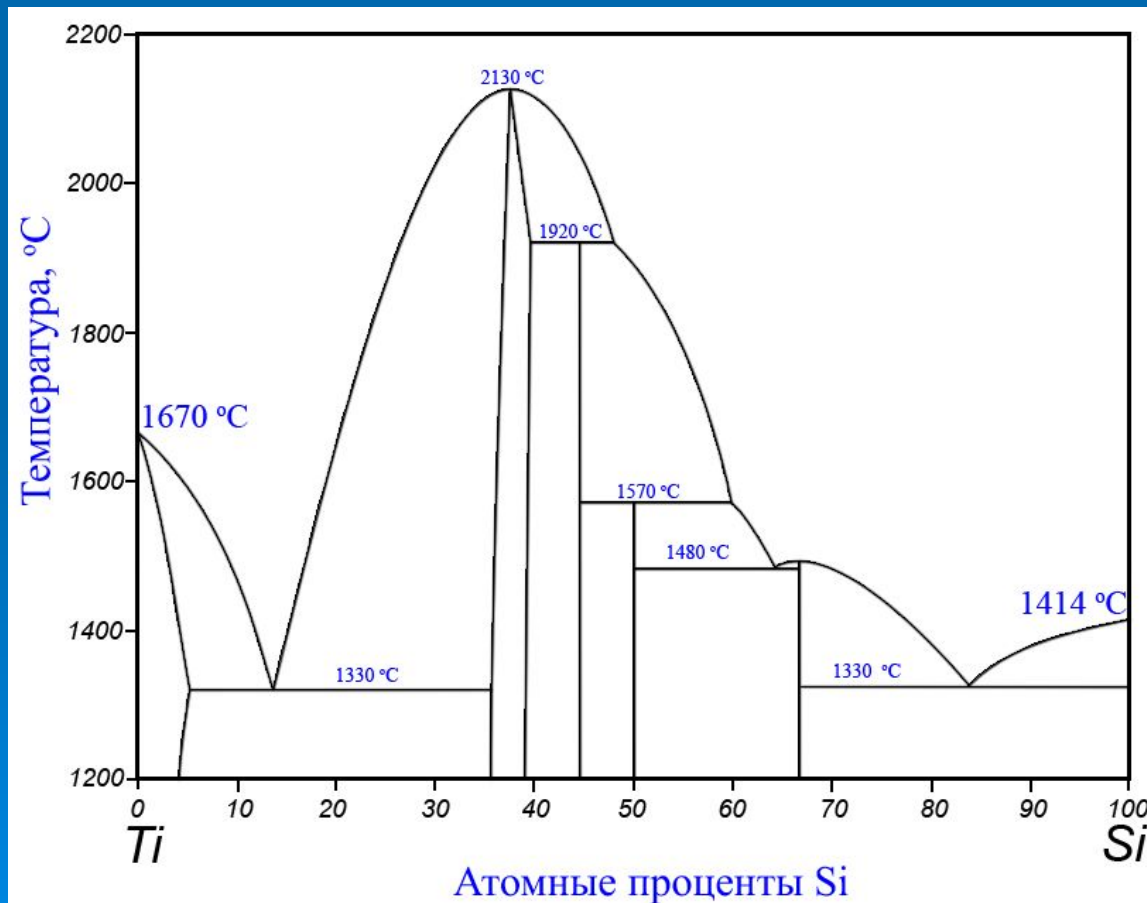
С помощью фазовых диаграмм можно предсказать:

- Какие фазы находятся в равновесии в сплаве
- Какой состав имеют фазы в равновесии
- Какое количество (масса) фаз будет в сплаве
- Какие превращения произойдут в результате термической обработки, нагрева или охлаждения

Можно предсказывать свойства получаемого материала и давать рекомендации по усовершенствованию процессов термической обработки и легирования материалов для обеспечения заданных свойств.

Какие фазы могут быть в двухкомпонентной системе А-В ?

1. Чистые компоненты А и В
2. Растворы (жидкие и/или твердые)
3. Химические соединения



Типы равновесий:

1) Возможно образование жидких растворов любой концентрации.

В твердом состоянии вещества не растворяются друг в друге.

2) Возможно образование жидких растворов любой концентрации.

Возможно образование твердых растворов любой концентрации.

3) Возможно образование жидких растворов любой концентрации.

Растворимость в твердом состоянии ограничена.

4) Имеются твердые химические соединения.

Растворимость в твердом состоянии ограничена или отсутствует.

5) Ограниченная растворимость в жидком состоянии.

Диаграммы систем с полной растворимостью в жидком состоянии и отсутствием растворимости в твердом

Закон понижения температуры замерзания: Если примесь не растворяется в твердом состоянии, то температура замерзания раствора ниже, чем температура замерзания чистого растворителя.

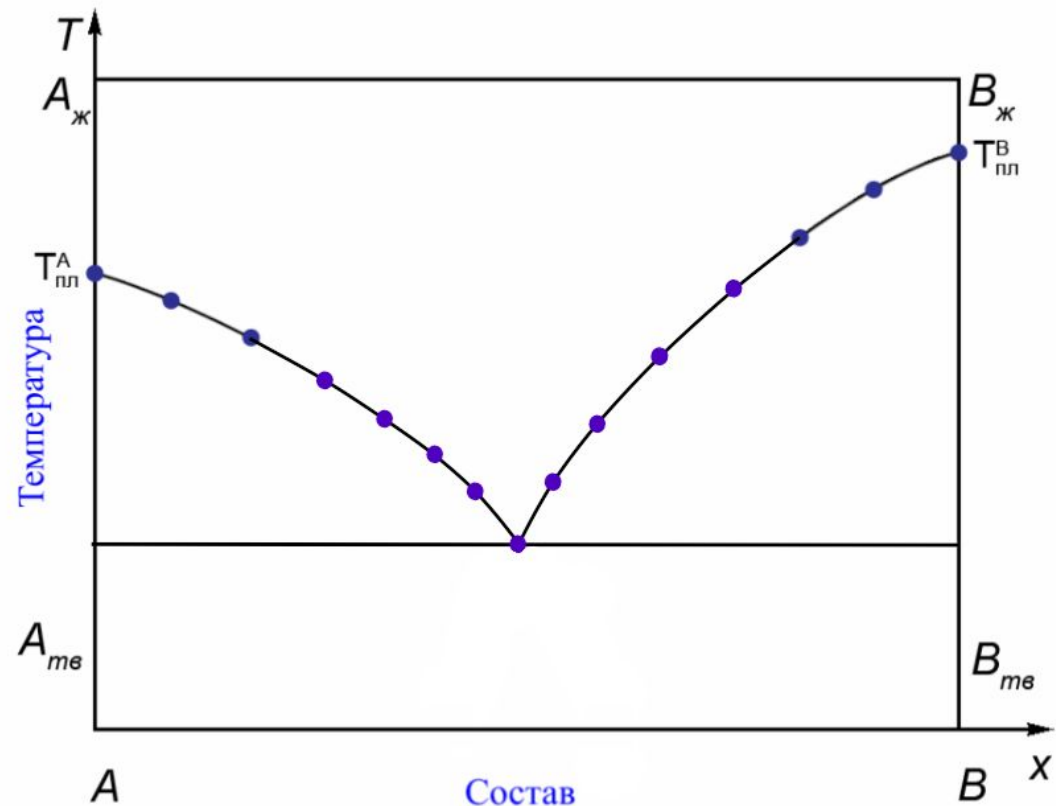
$$\frac{d \ln a_B^ж}{dT} = \frac{\Delta H_B^{пл}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln a_A^ж}{dT} = \frac{\Delta H_A^{пл}}{RT^2}$$

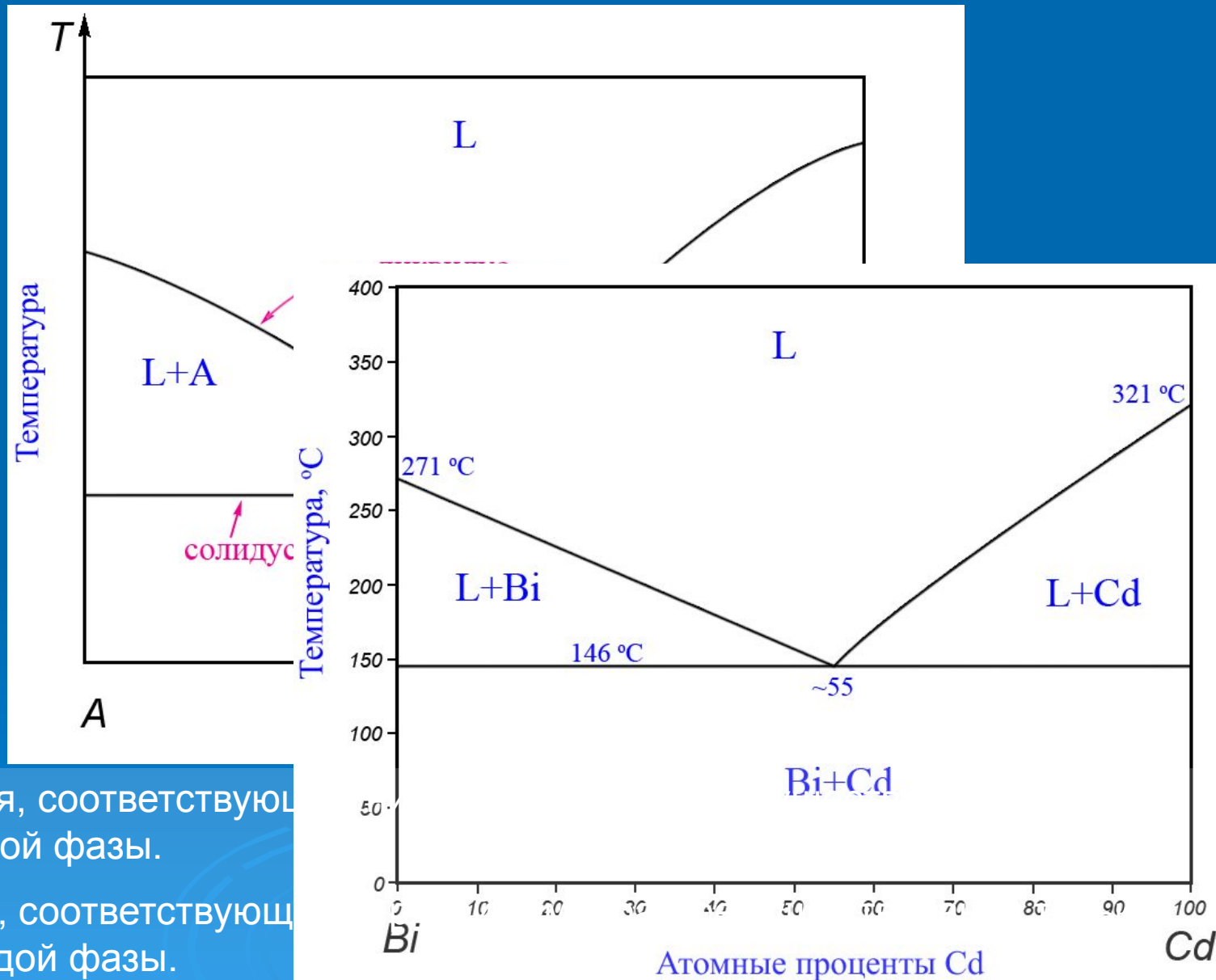
Для совершенного раствора задача сводится к решению системы уравнений:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H(T - T_A^{пл})}{RTT_A^{пл}}$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta H(T - T_B^{пл})}{RTT_B^{пл}}$$



Диаграммы систем с полной растворимостью в жидком состоянии и отсутствием растворимости в твердом

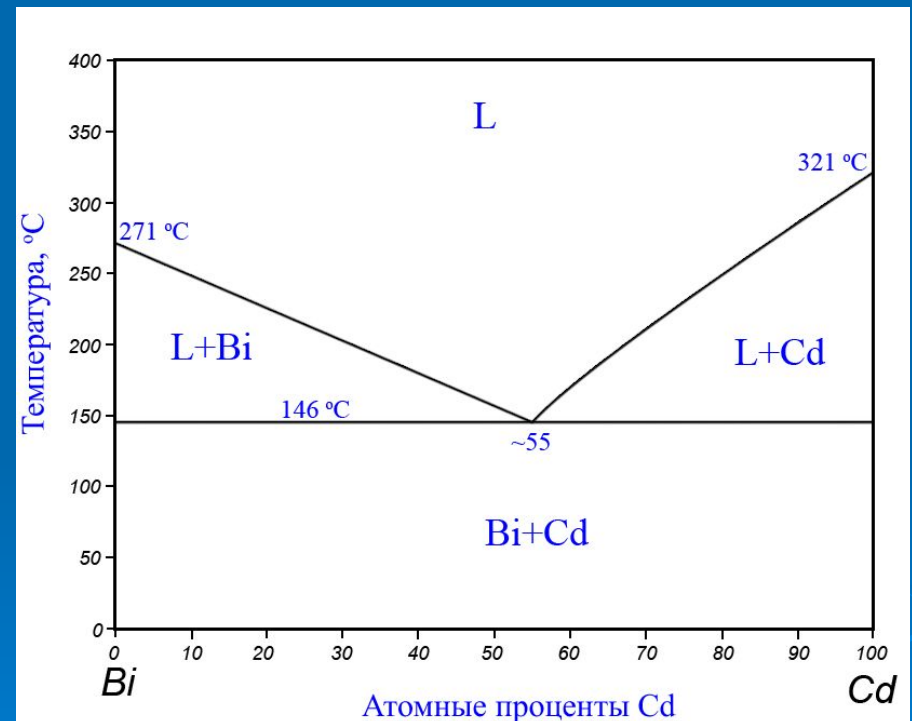
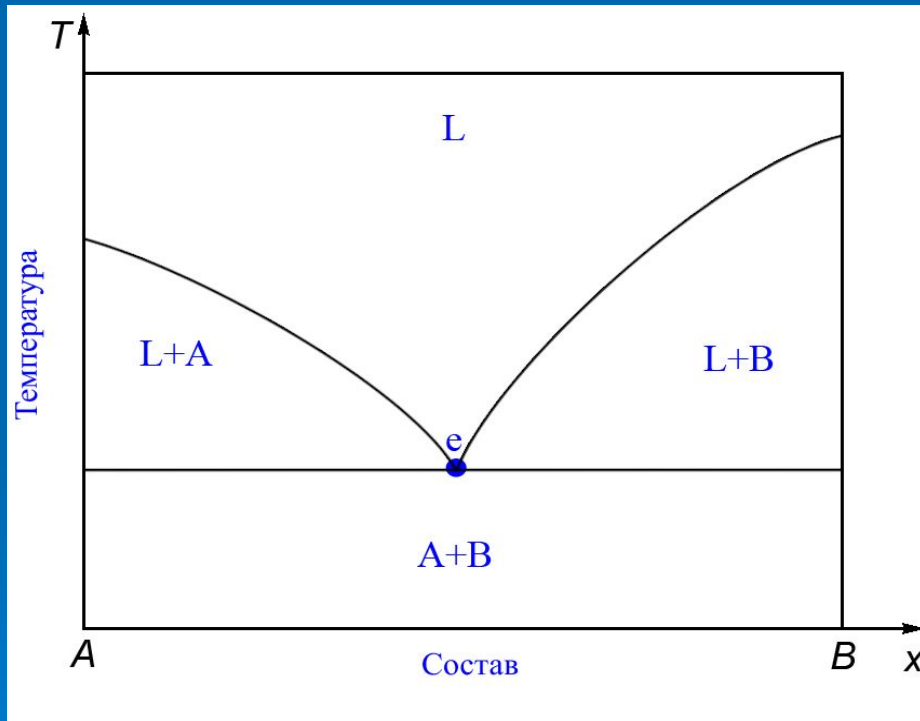


Ликвидус- линия, соответствующая жидкой фазы.

Солидус- линия, соответствующая твердой фазы.

Эвтектическое превращение

Эвтектическим превращением называется распад жидкой фазы на две твердые фазы при охлаждении расплава



при охлаждении:



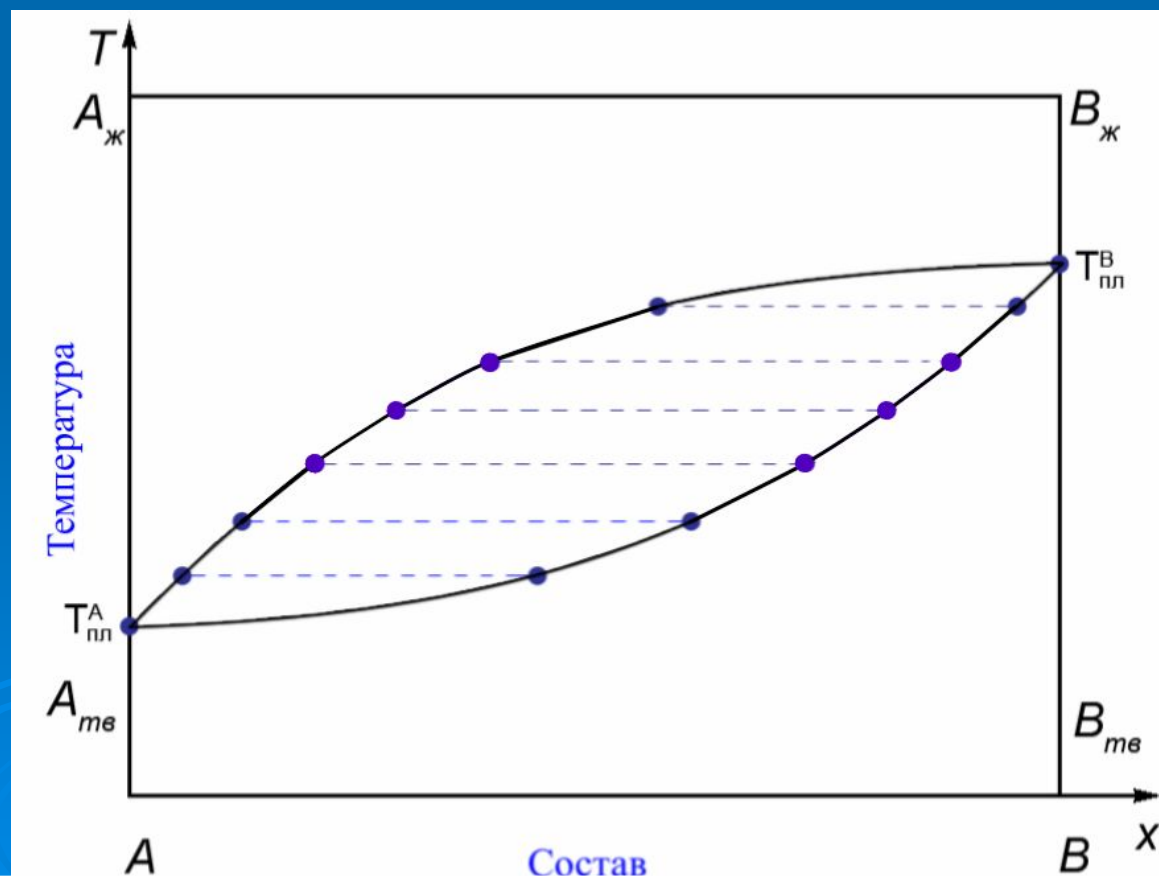
Диаграммы систем с полной растворимостью в жидком и твердом состоянии

Если концентрация примеси в твердом растворе меньше, чем в жидком, то температура замерзания уменьшается с увеличением концентрации примеси

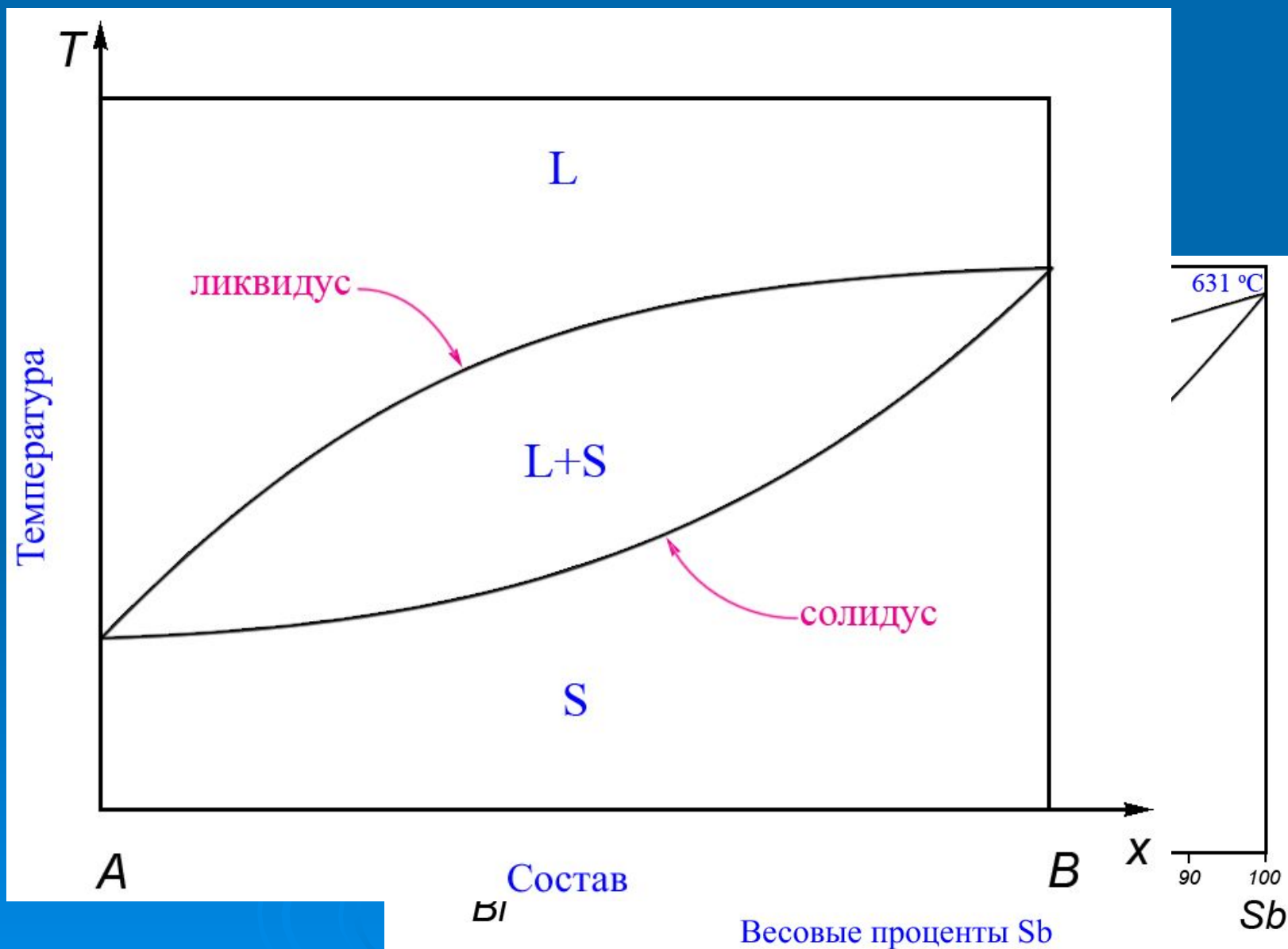
Если концентрация примеси в твердом растворе больше, чем в жидком, то температура замерзания раствора растет с увеличением концентрации примеси

Но если $x_A^{жс} > x_A^{тв}$, то $x_B^{жс} < x_B^{тв}$

$$\begin{cases} \frac{d \ln(x_A^{жс} / x_A^{тв})}{dT} = \frac{\Delta H_A^{пл}}{RT^2} \\ \frac{d \ln(x_B^{жс} / x_B^{тв})}{dT} = \frac{\Delta H_B^{пл}}{RT^2} \\ x_A^{жс} + x_B^{жс} = 1 \\ x_A^{тв} + x_B^{тв} = 1 \end{cases}$$

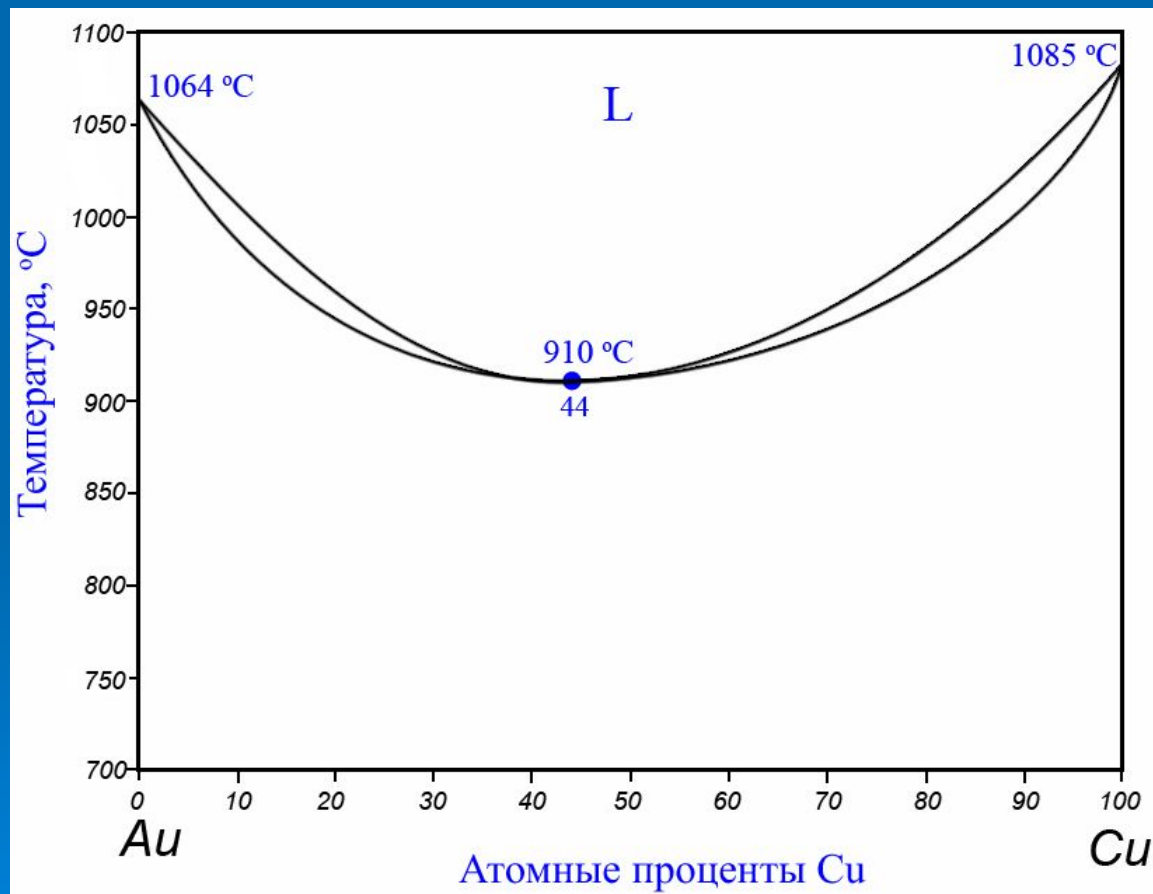


Диаграммы систем с полной растворимостью в жидком и твердом состоянии



Диаграммы систем с полной растворимостью в жидком и твердом состоянии

В неидеальных растворах возможно понижение/повышение температуры с обеих сторон

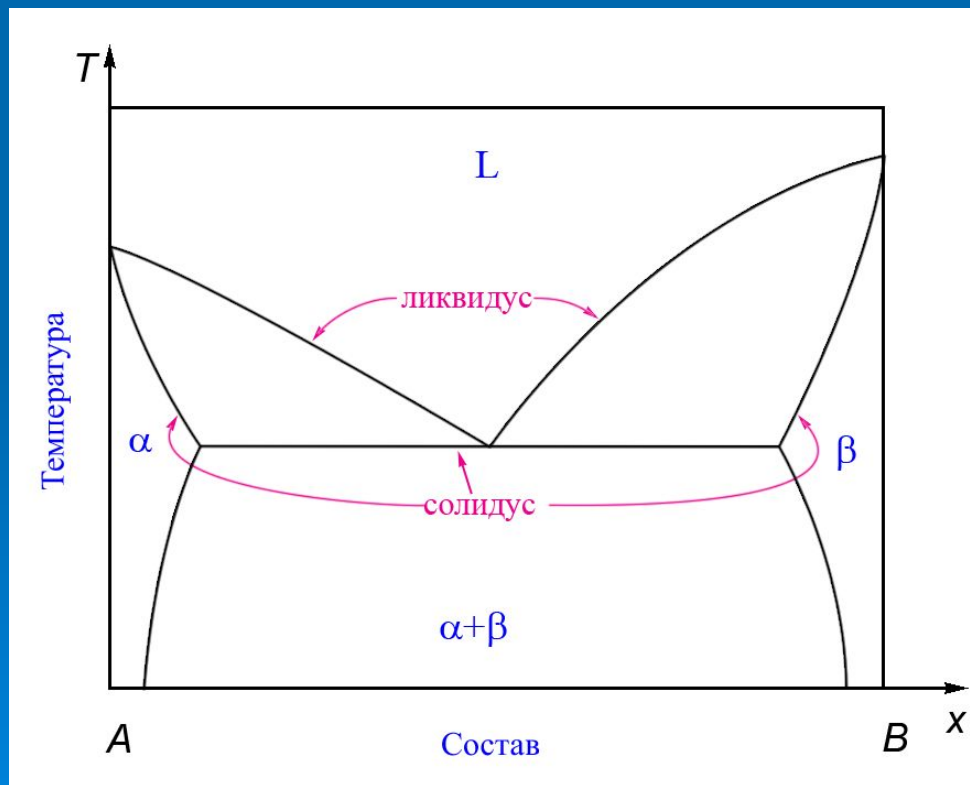


В точке минимума (максимума) составы твердой и жидкой фаз совпадают

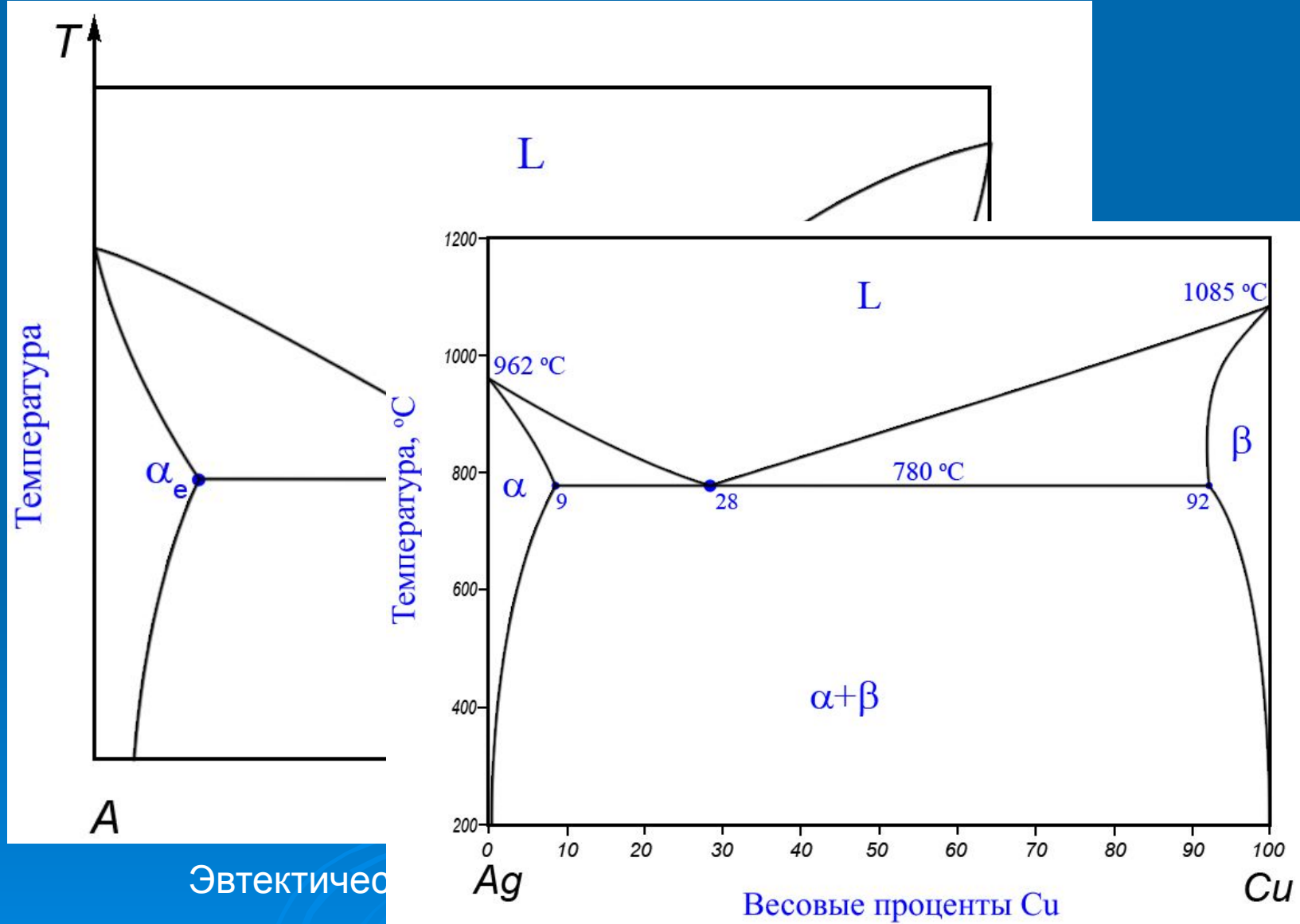
Диаграммы состояния систем с полной растворимостью в жидком состоянии и ограниченной – в твердом

Концентрация В в α фазе меньше, чем в жидкой. Температура замерзания раствора на основе вещества А понижается.

Концентрация А в β фазе меньше, чем в жидкой. Температура замерзания раствора на основе вещества В понижается



Диаграммы состояния систем с полной растворимостью в жидком состоянии и ограниченной – в твердом



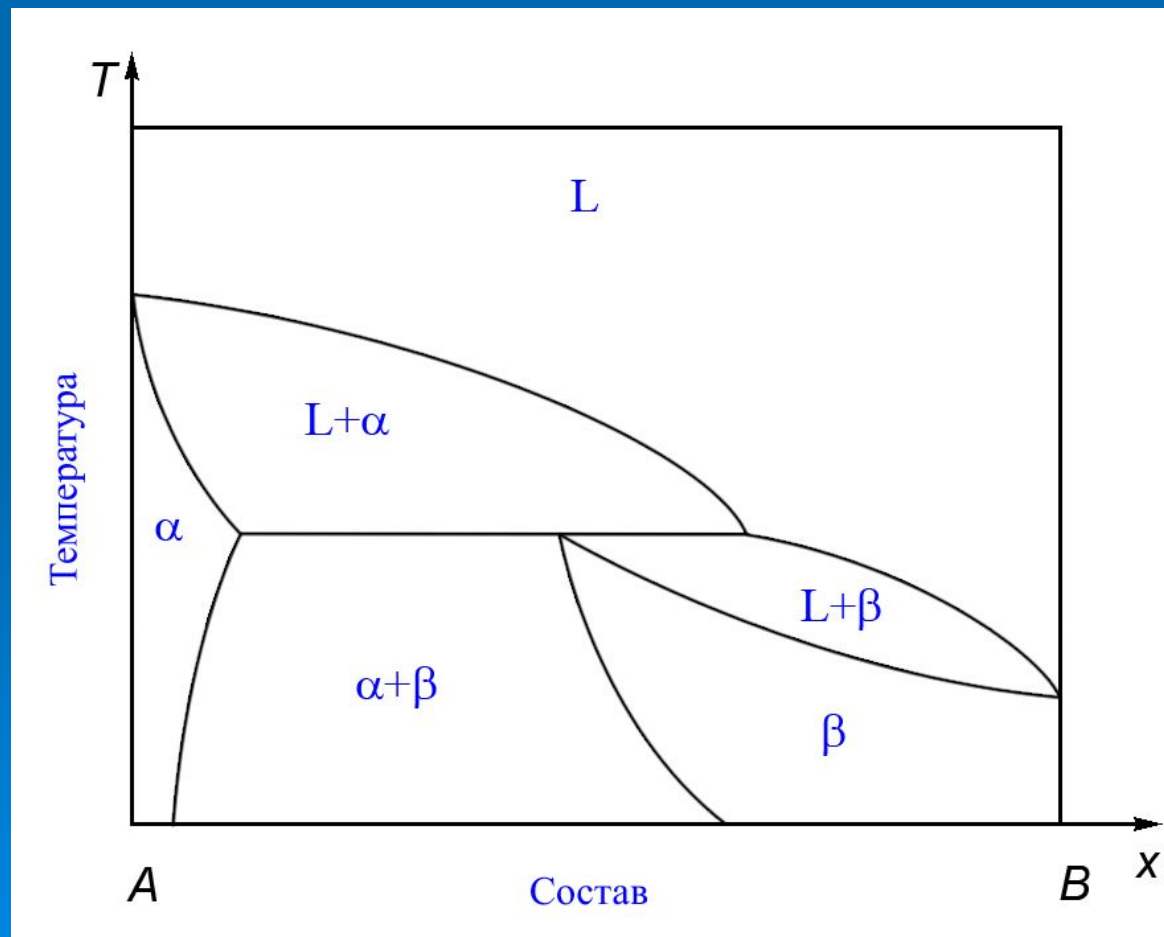
Эвтектическое

Эвтектическая реакция: $L_{28} \rightarrow \alpha_9 + \beta_{92}$

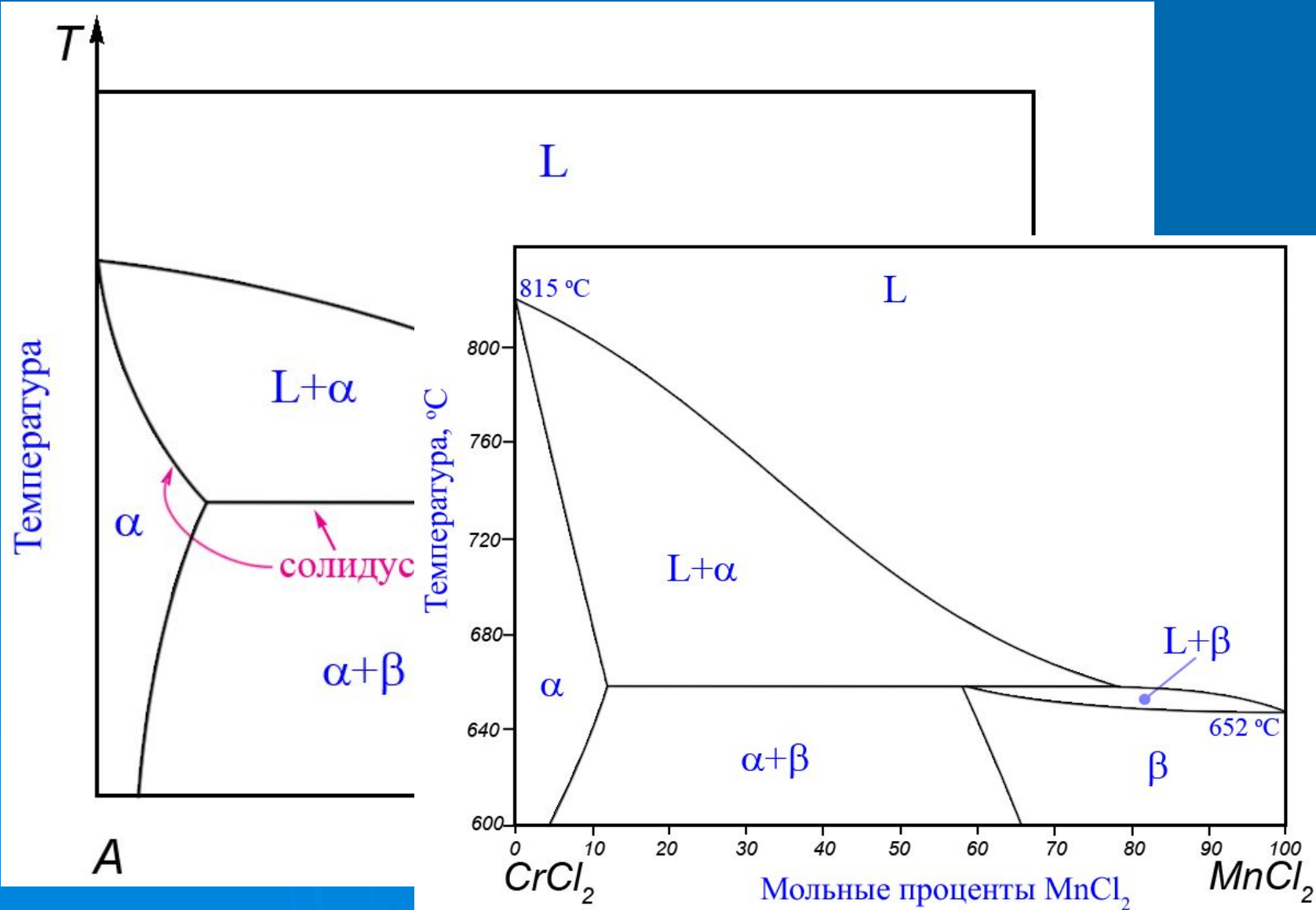
Диаграммы состояния систем с полной растворимостью в жидком состоянии и ограниченной – в твердом

Концентрация В в α фазе меньше, чем в жидкой. Температура замерзания раствора на основе вещества А понижается.

Концентрация А в β фазе больше, чем в жидкой. Температура замерзания раствора на основе вещества В повышается

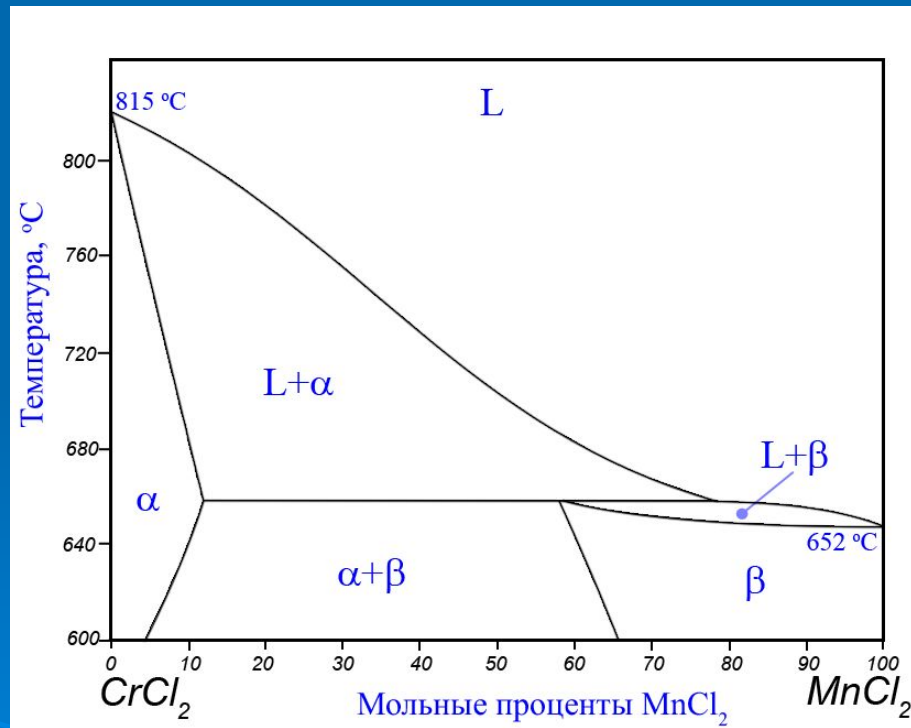
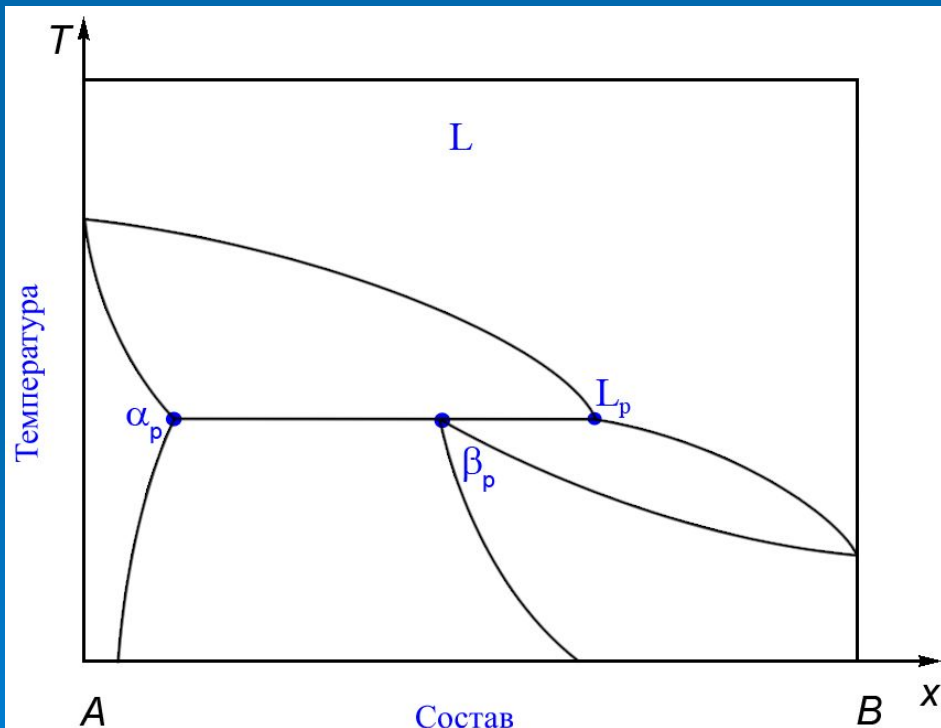


Диаграммы состояния систем с полной растворимостью в жидком состоянии и ограниченной – в твердом



Перитектическое превращение

Перитектическим превращением называется реакция взаимодействия жидкой фазы с одной твердой фазой, приводящая к образованию другой твердой фазы.



при охлаждении:

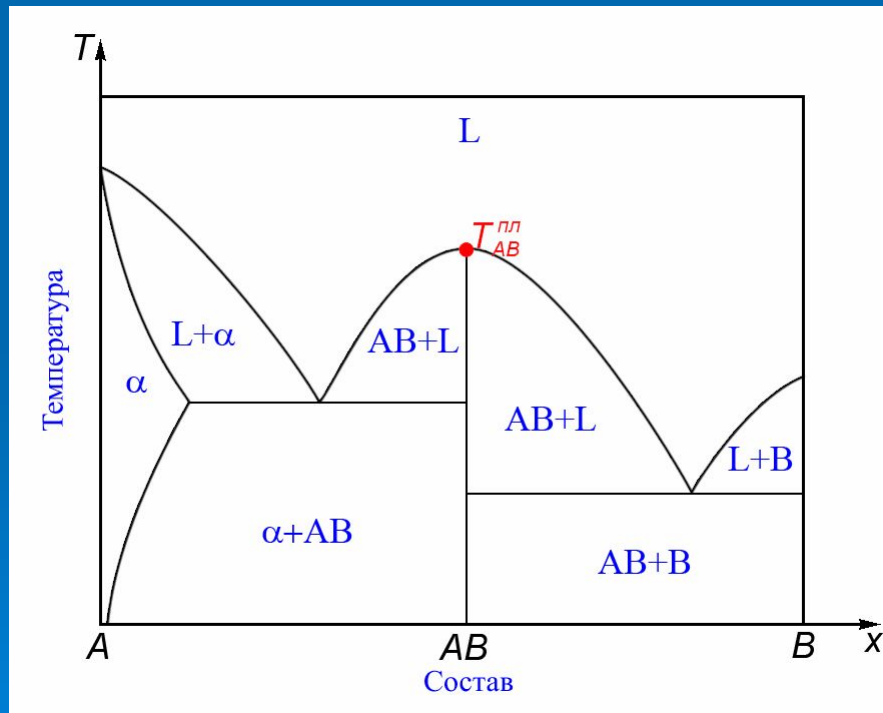


Диаграммы с устойчивыми химическими соединениями

Устойчивыми называются соединения, существующие до температуры плавления

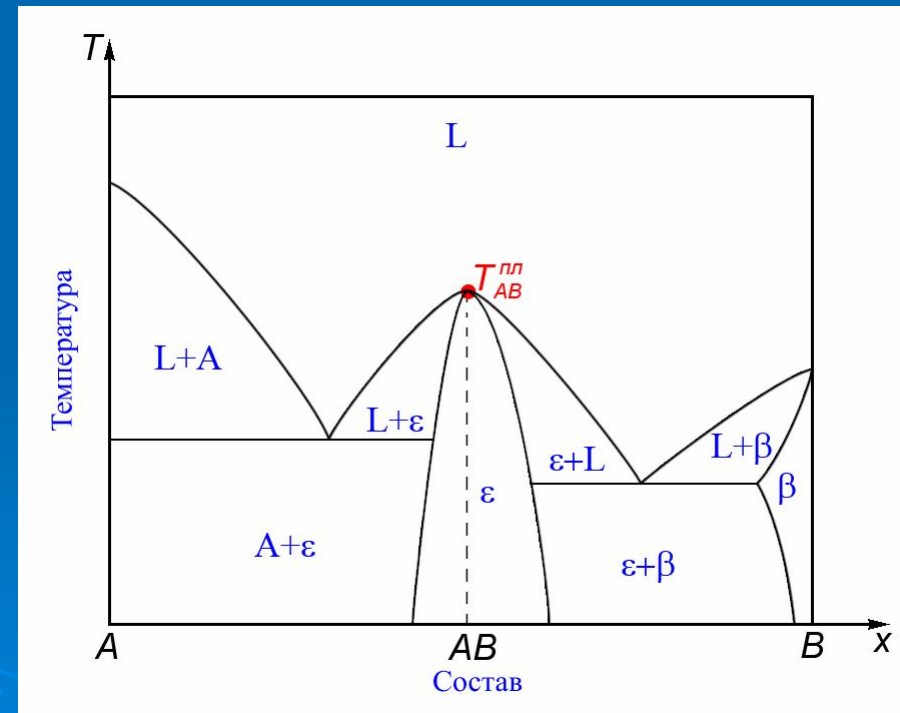
Стехиометрические

Состав соединения точно задан



Нестехиометрические

Состав соединения может меняться в определенных пределах

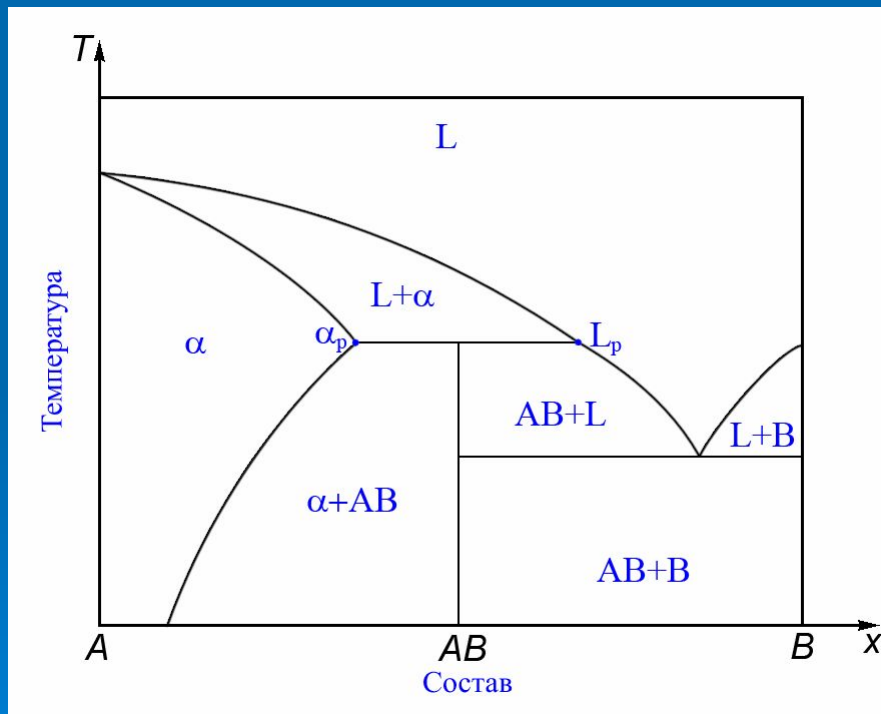


В точке $T_{пл}(AB)$ $C=K-\Phi+1=1-2+1=0$ Состав соединения точно определен

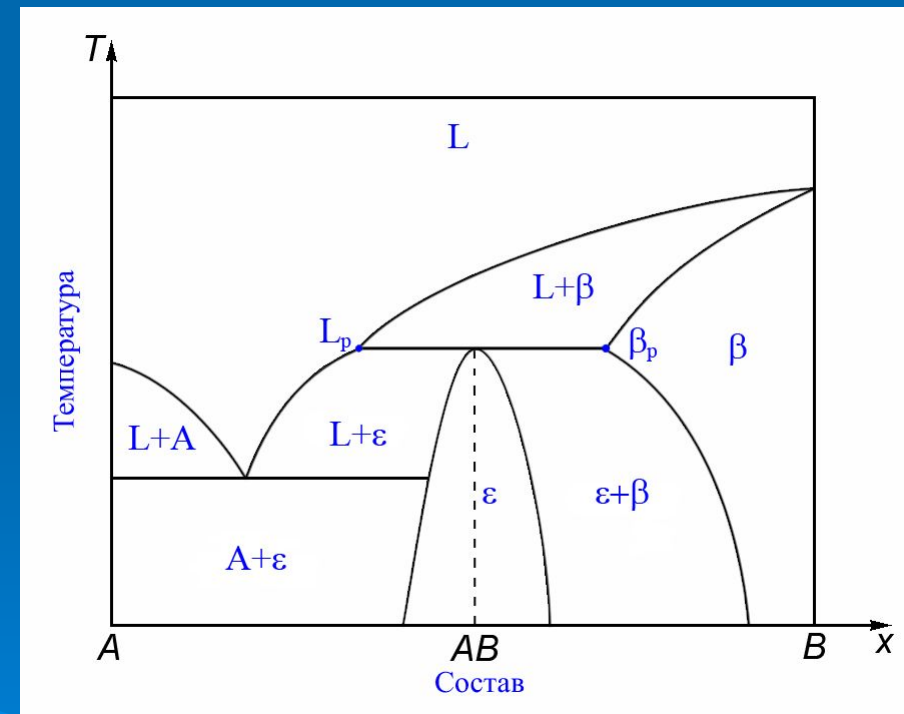
Диаграммы с неустойчивыми химическими соединениями

Неустойчивыми называются соединения, распадающиеся при нагреве на две фазы разного состава

Стехиометрические



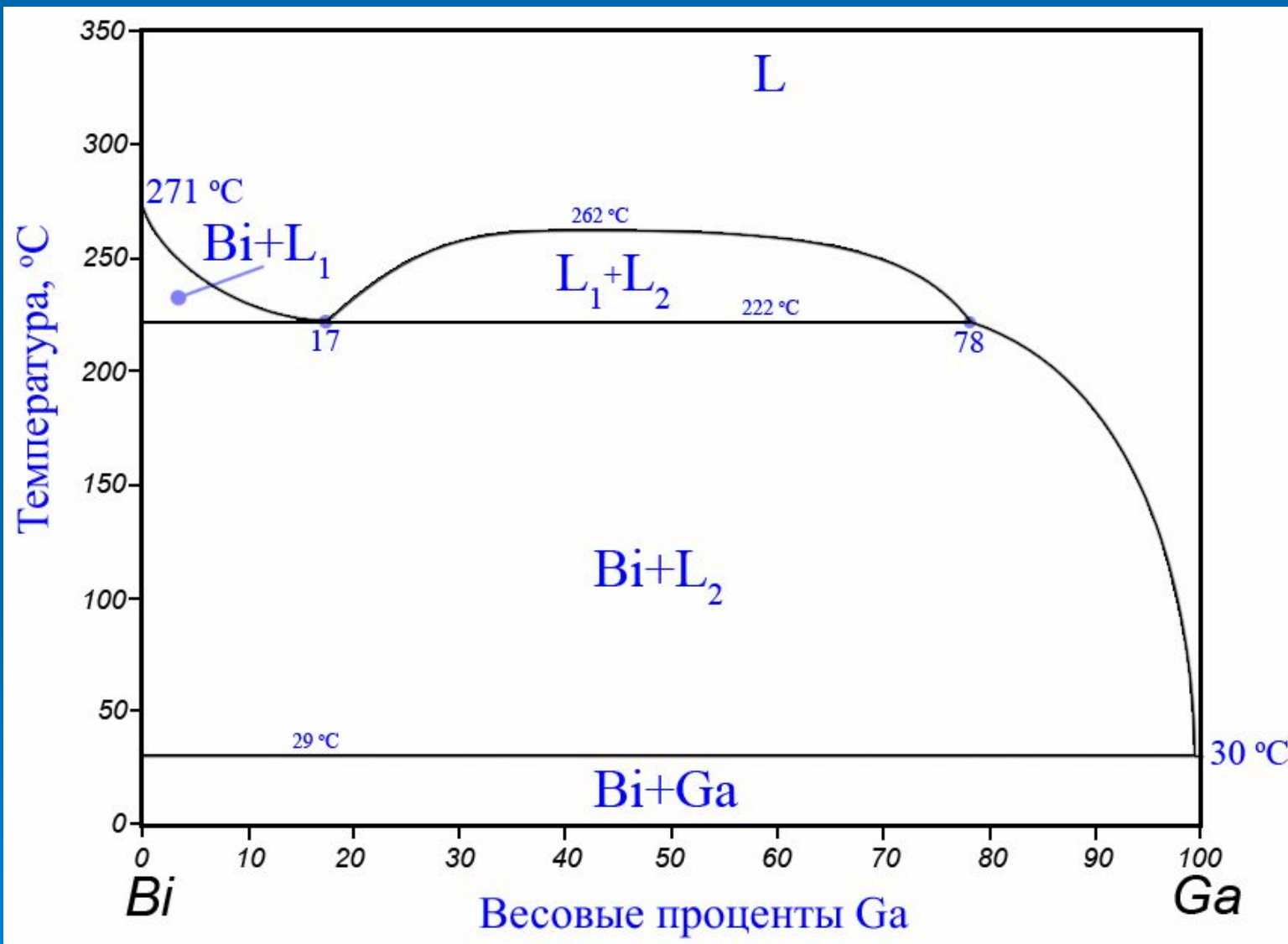
Нестехиометрические



при охлаждении:

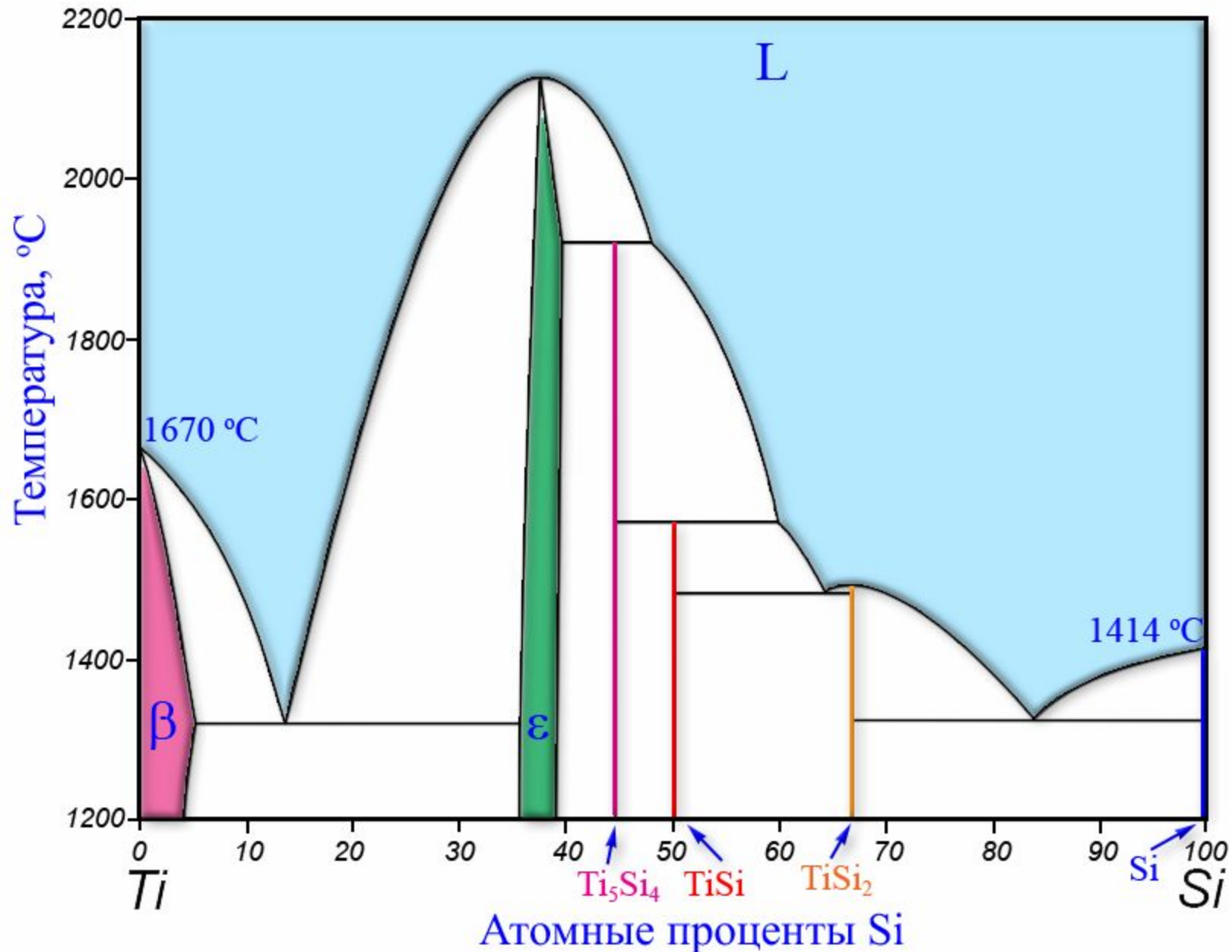


Диаграммы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии



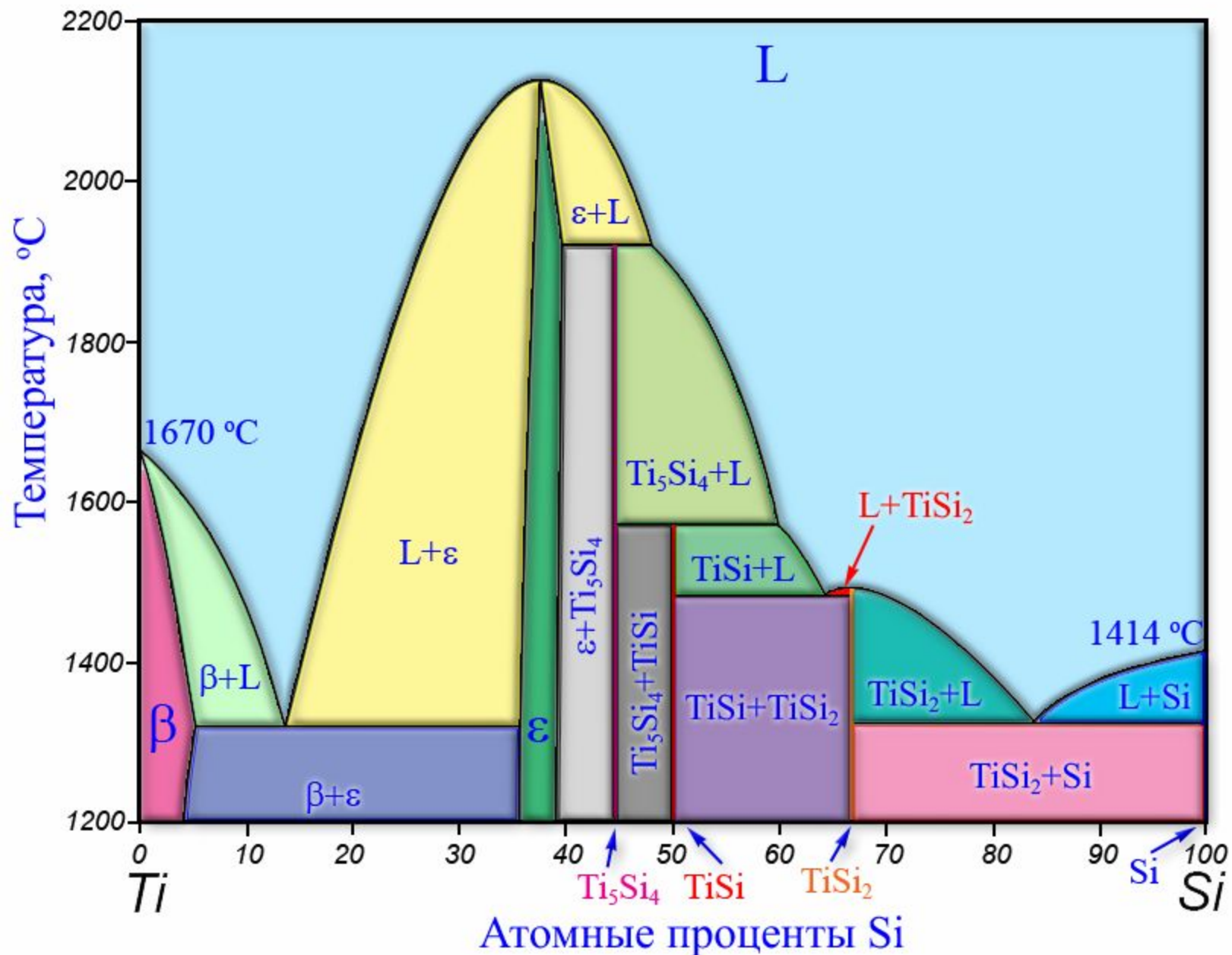
Работа с фазовыми диаграммами

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОДНОФАЗНЫХ ОБЛАСТЕЙ

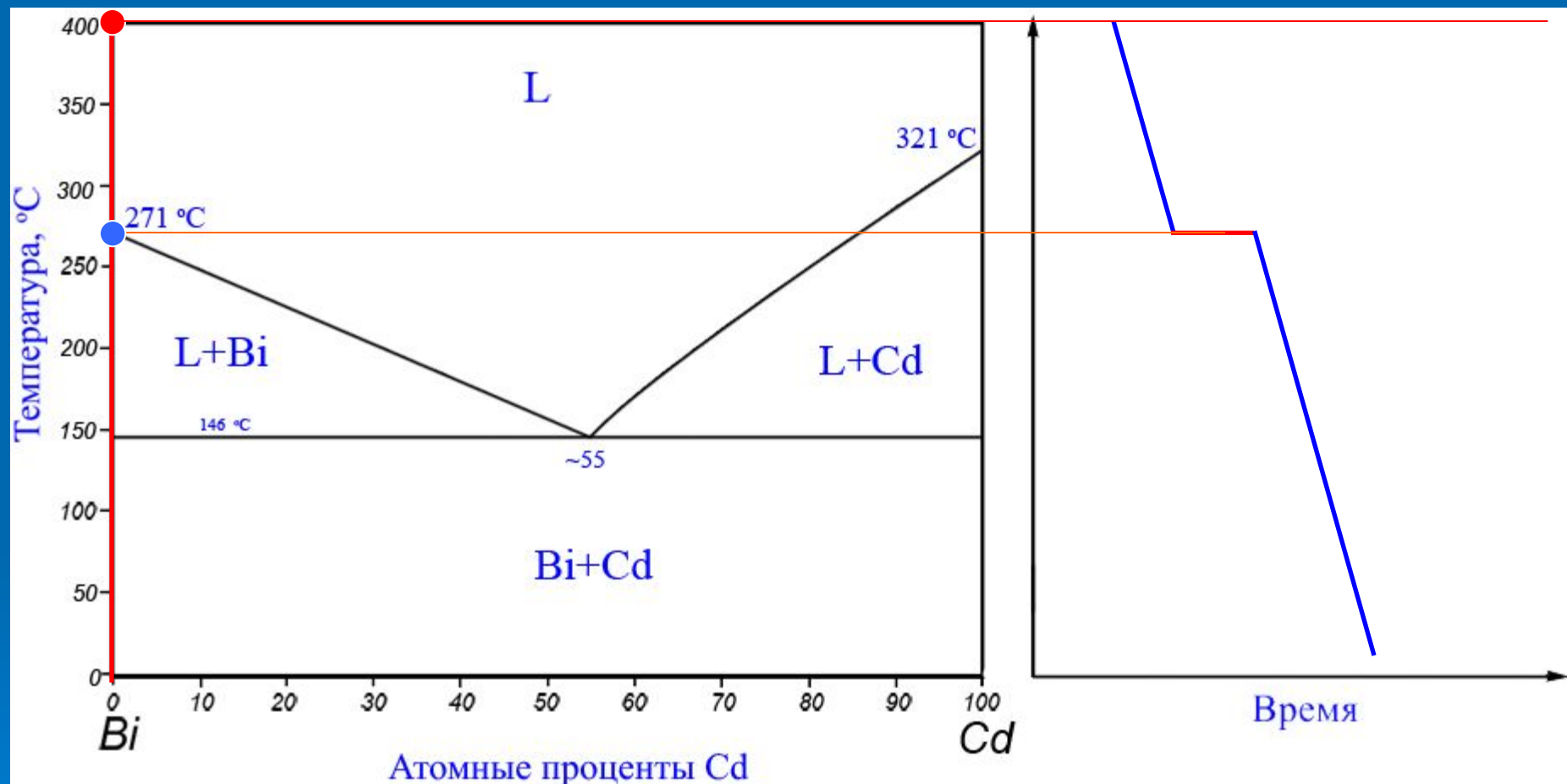


Работа с фазовыми диаграммами

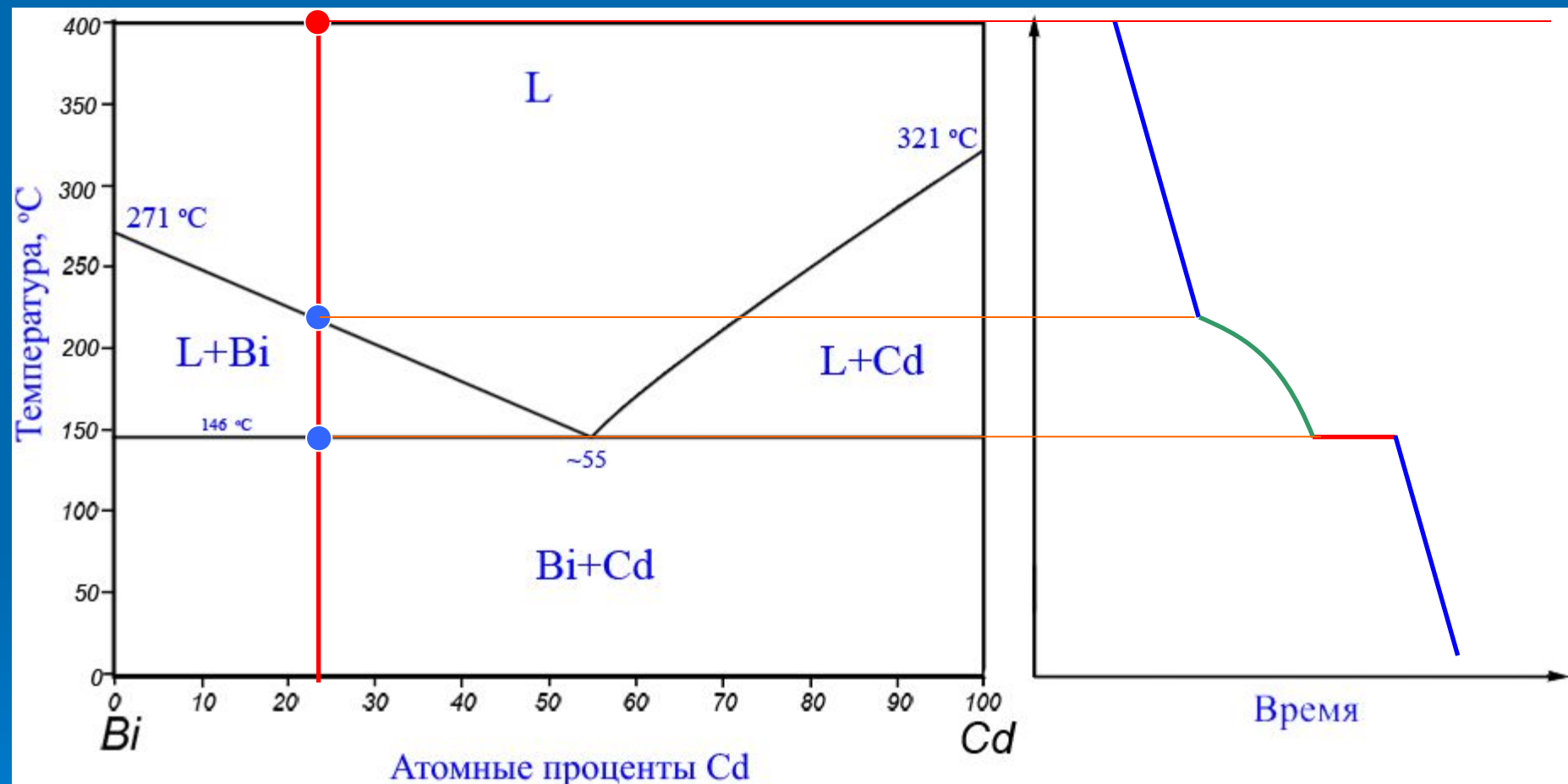
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУХФАЗНЫХ ОБЛАСТЕЙ



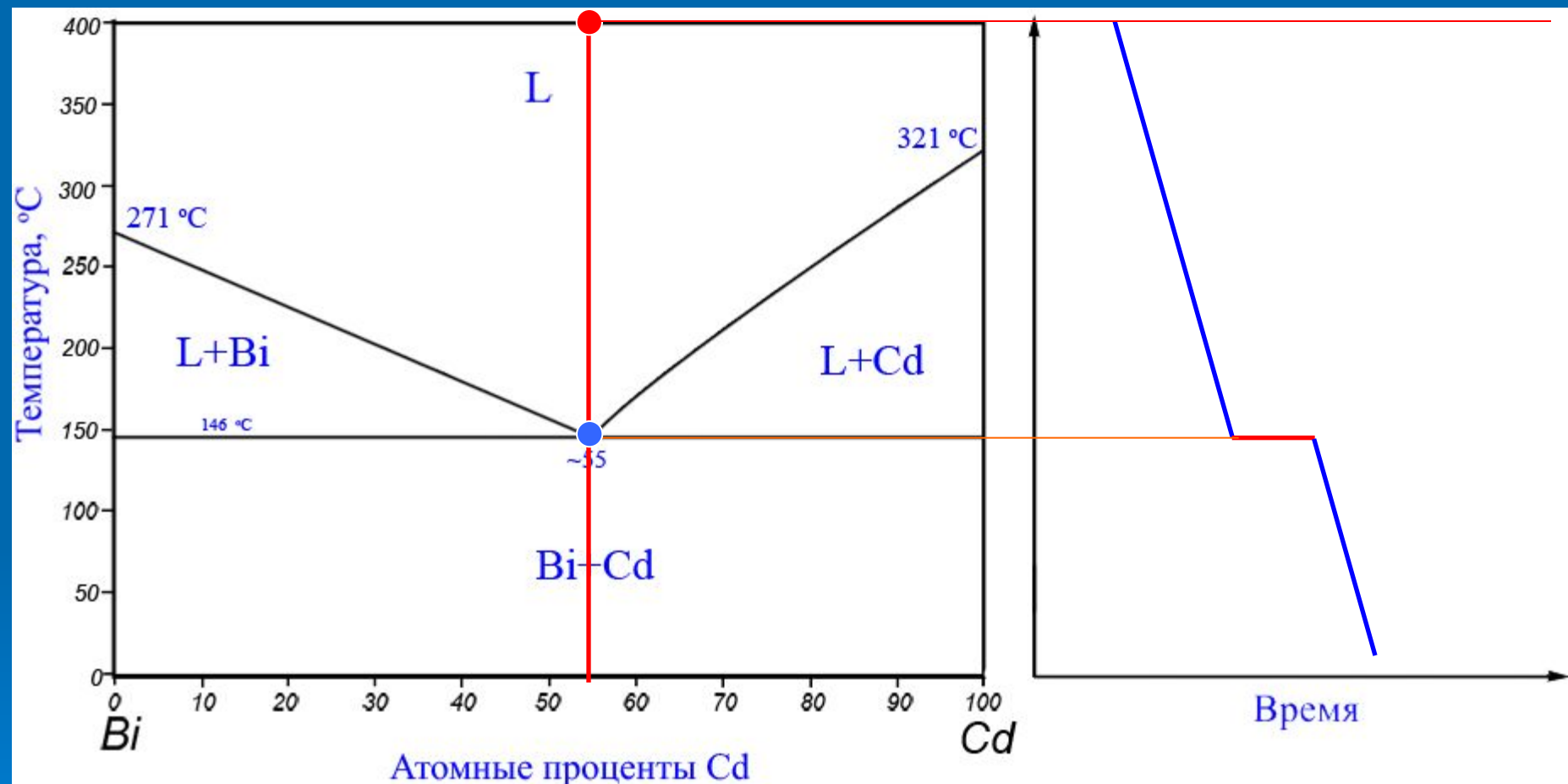
Построение кривых охлаждения



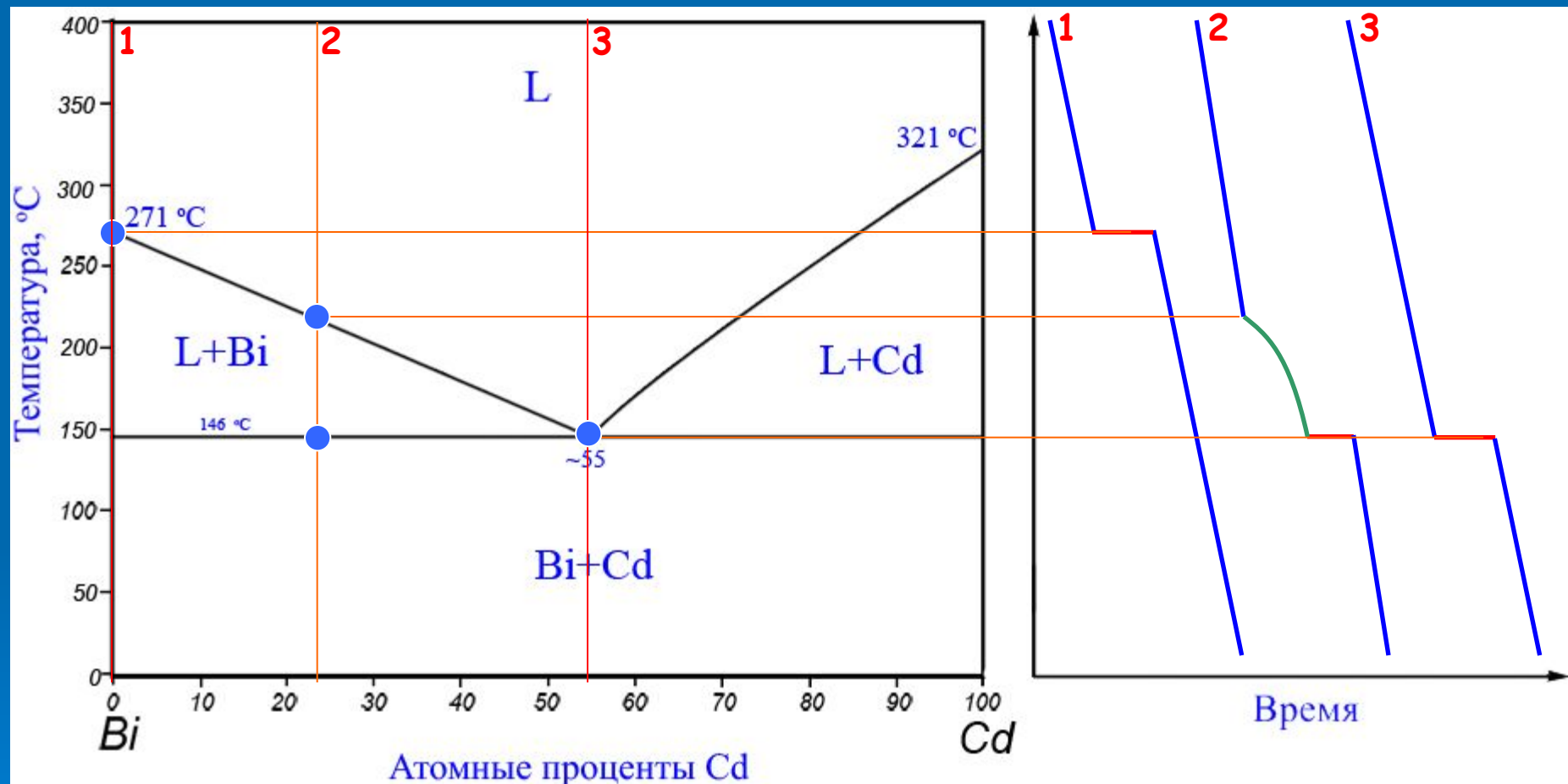
Построение кривых охлаждения



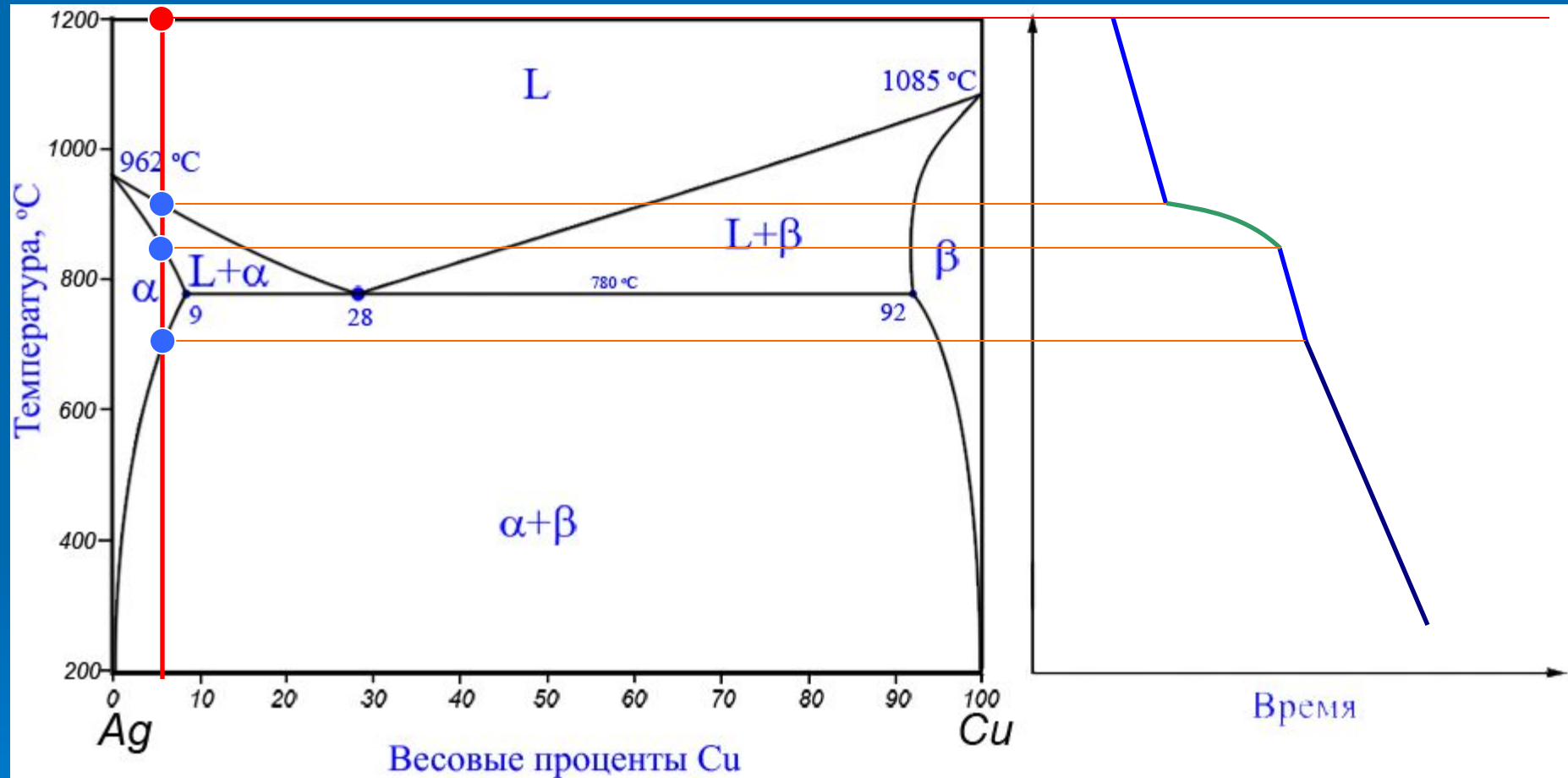
Построение кривых охлаждения



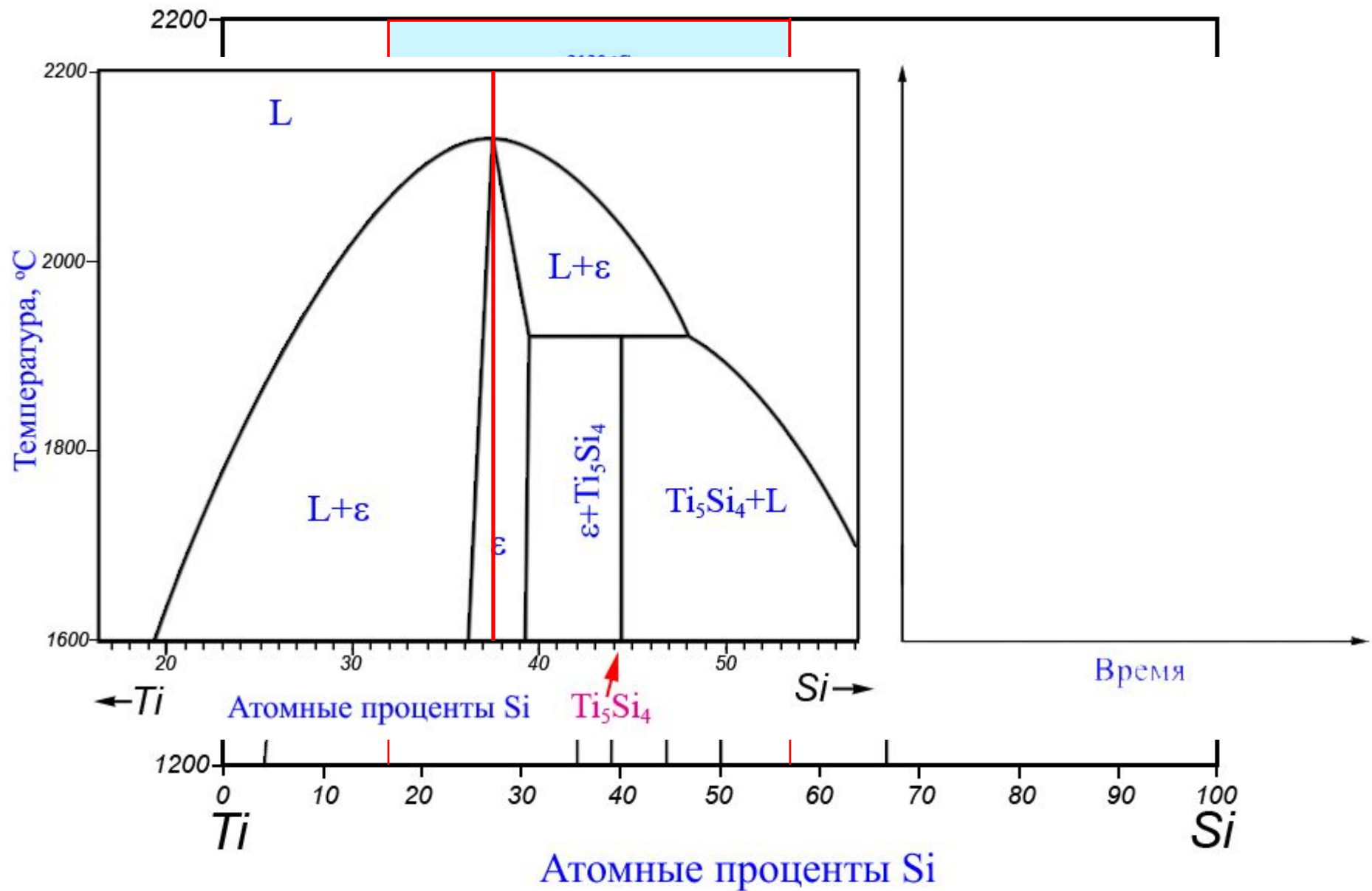
Построение кривых охлаждения



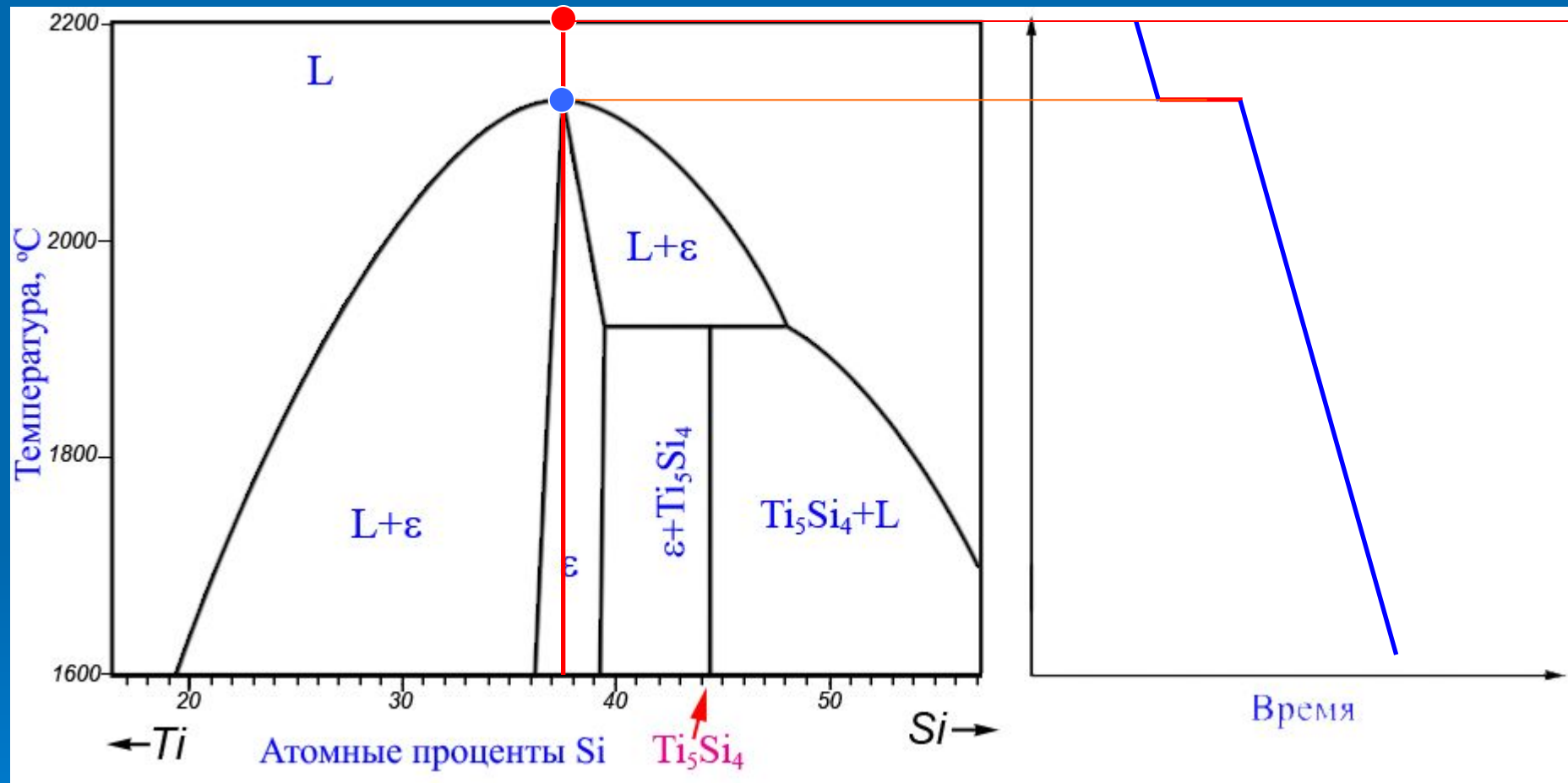
Построение кривых охлаждения



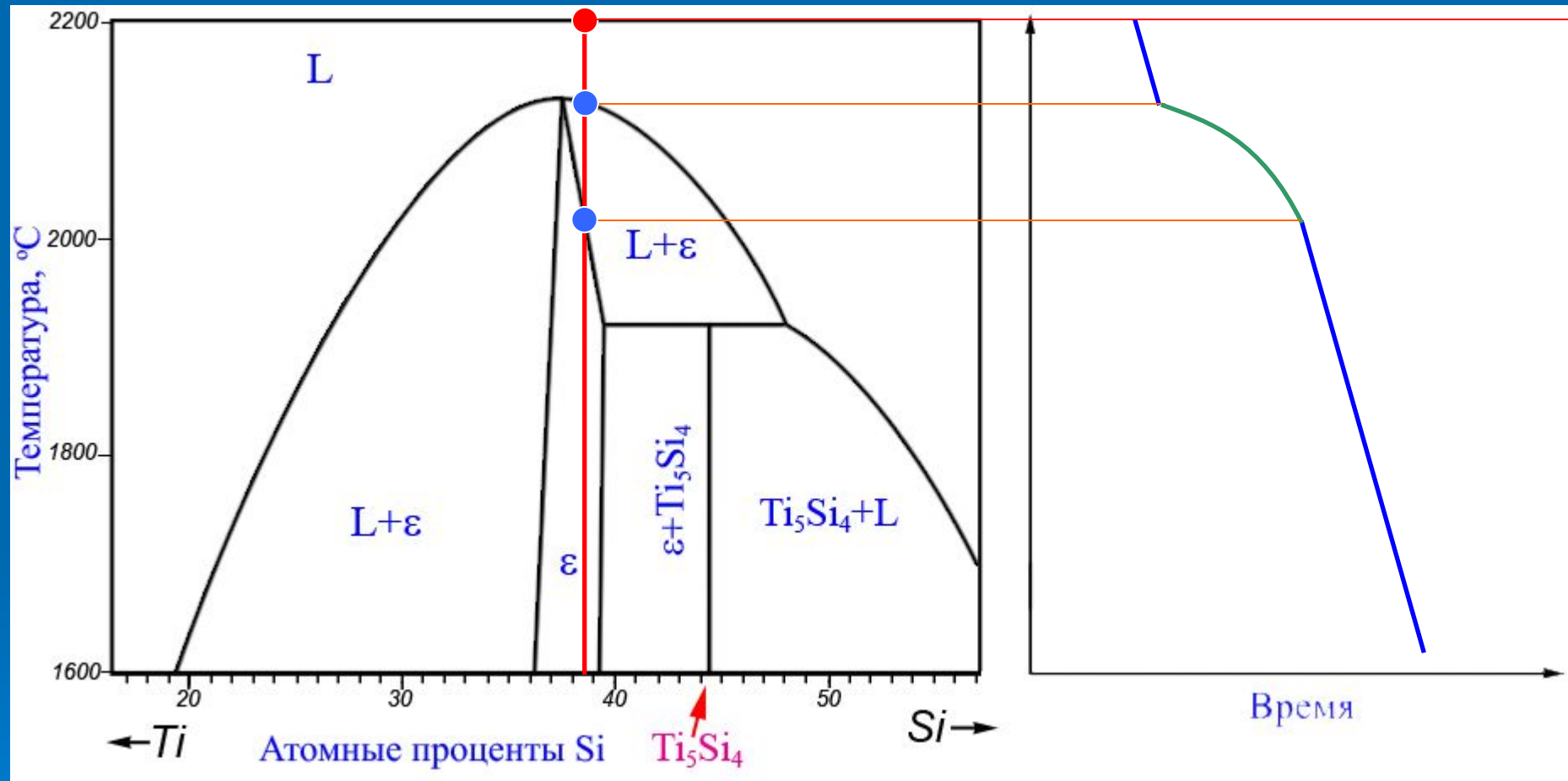
Кривые охлаждения химических соединений (Ti-Si)



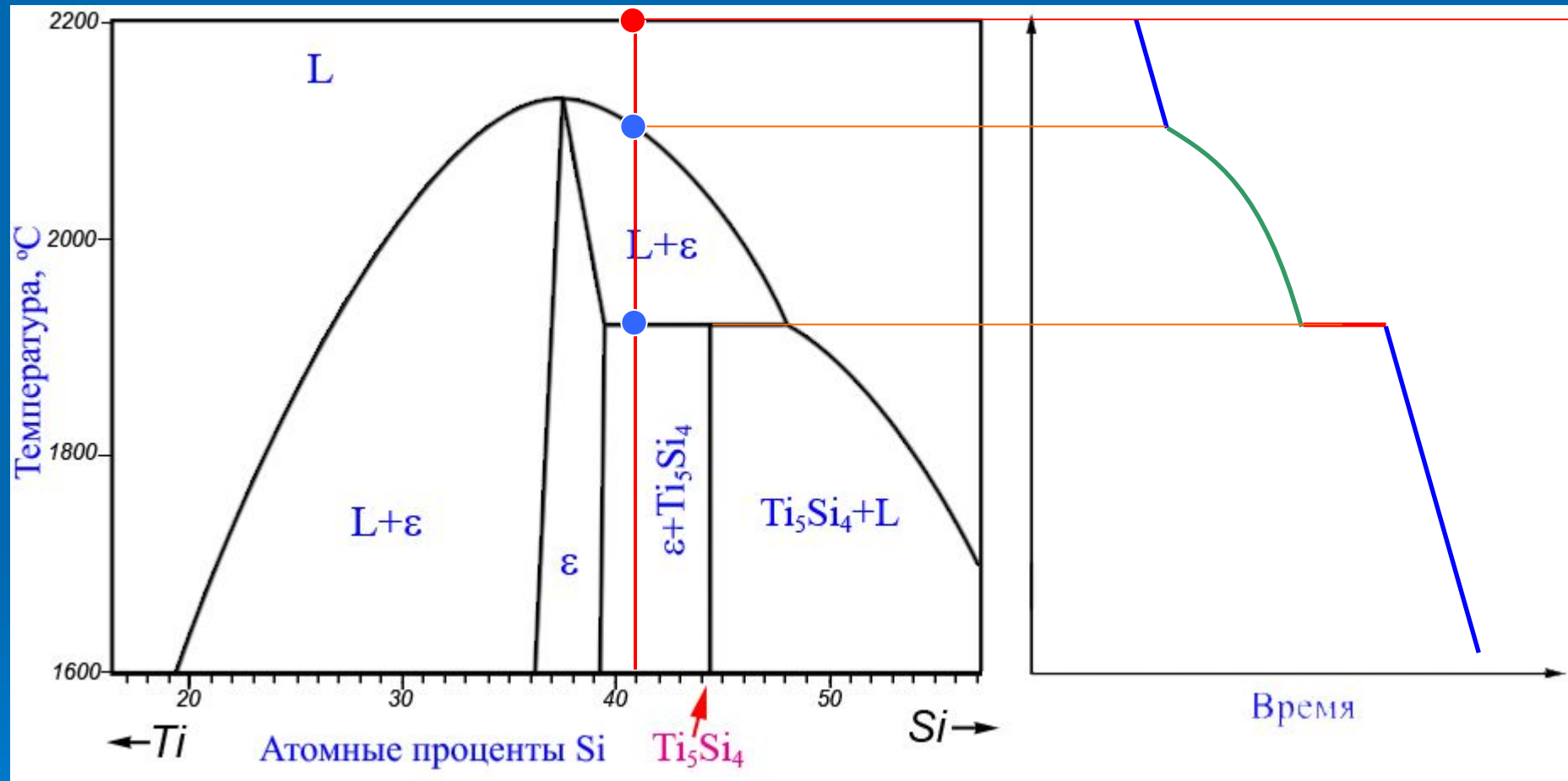
Кривые охлаждения химических соединений (Ti-Si)



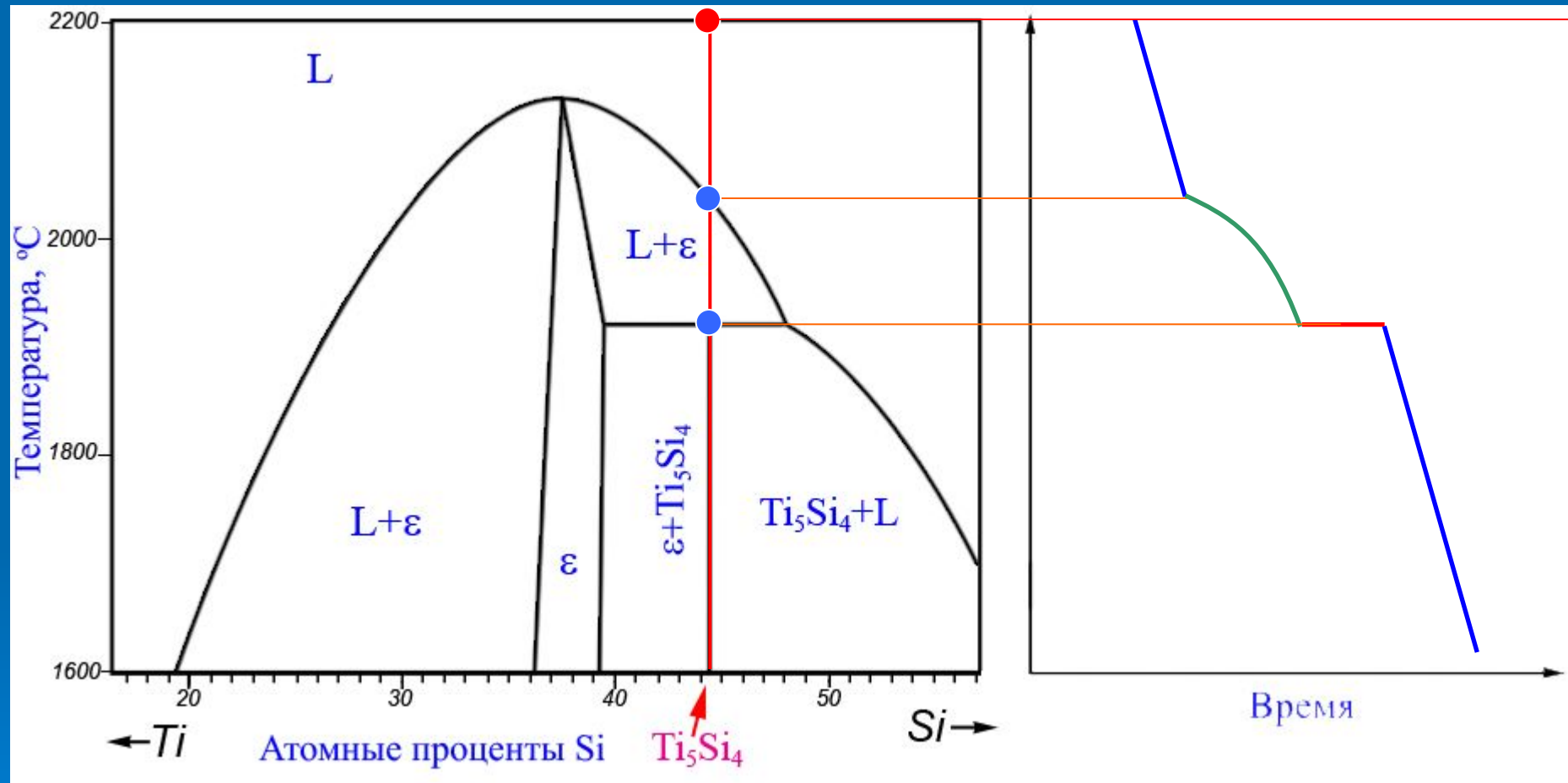
Кривые охлаждения химических соединений (Ti-Si)



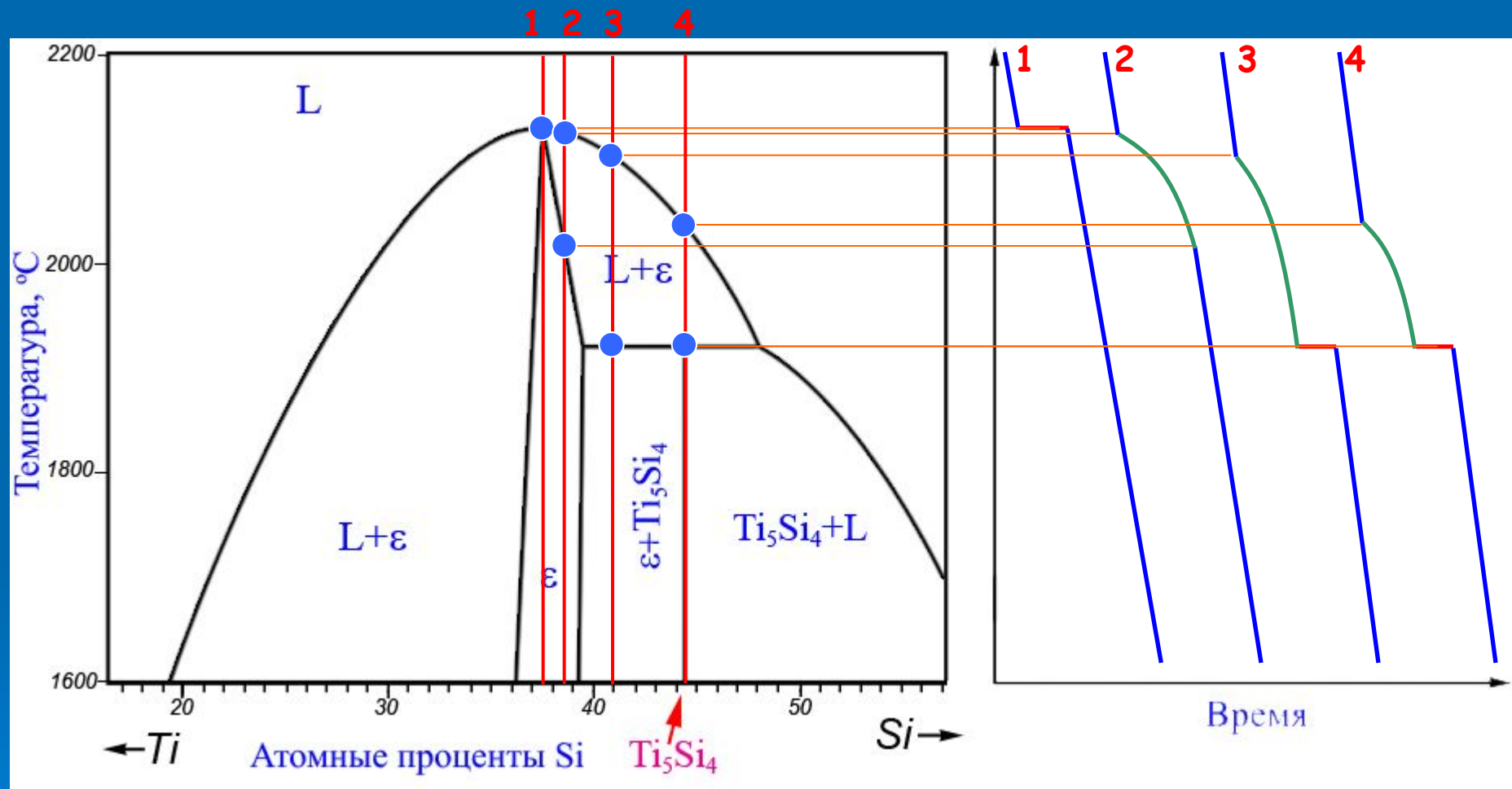
Кривые охлаждения химических соединений (Ti-Si)



Кривые охлаждения химических соединений (Ti-Si)



Кривые охлаждения химических соединений (Ti-Si)



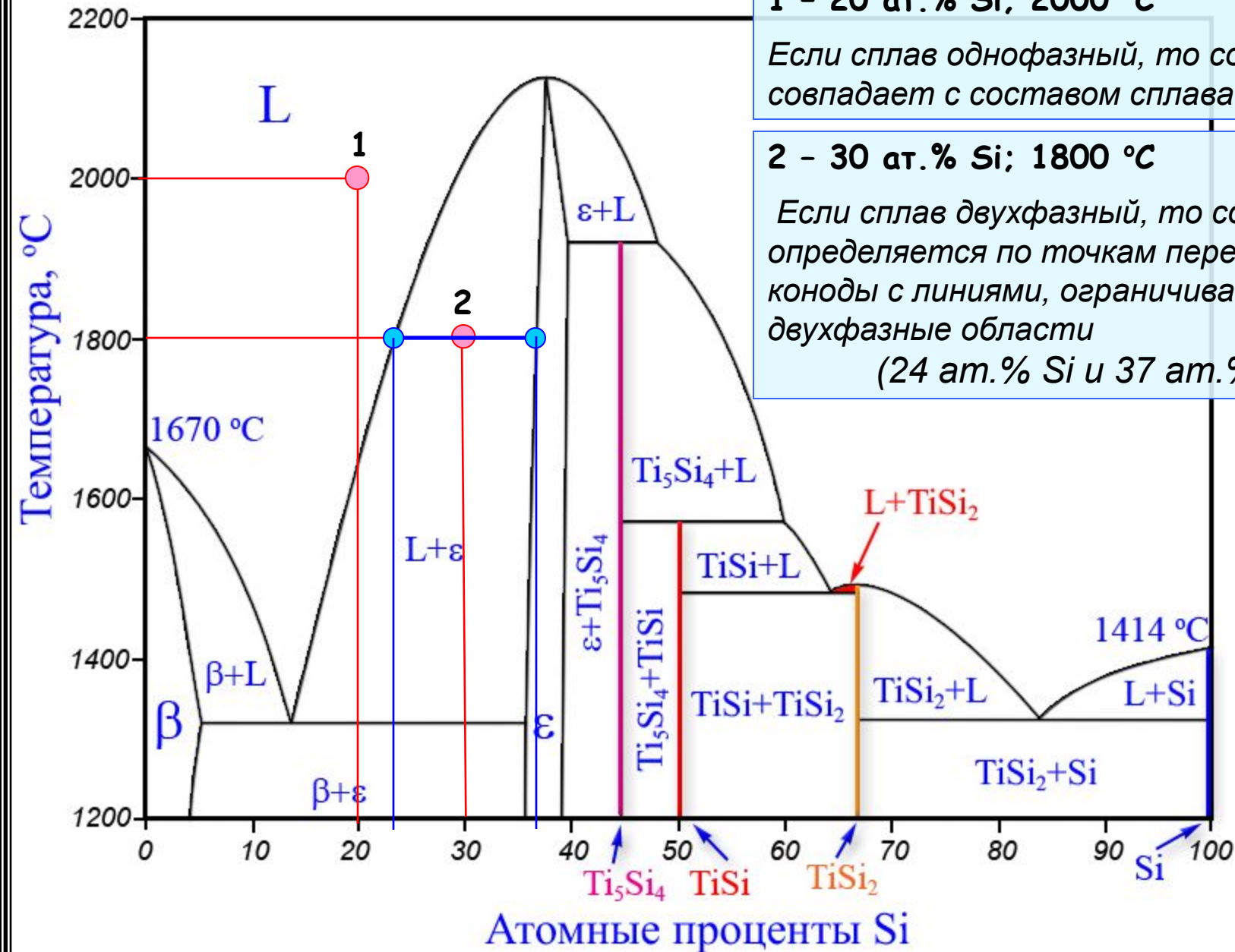
Определение состава фаз

1 - 20 ат.% Si; 2000 °C

Если сплав однофазный, то состав фазы совпадает с составом сплава

2 - 30 ат.% Si; 1800 °C

Если сплав двухфазный, то состав фаз определяется по точкам пересечения коноды с линиями, ограничивающими двухфазные области
(24 ат.% Si и 37 ат.% Si)



Определение количества (масс) фаз

b - 20 масс.% Si (30 ат.% Si); 1800 °C

1800 °C

b [%Si]_{спл} = 20 масс.% Si;

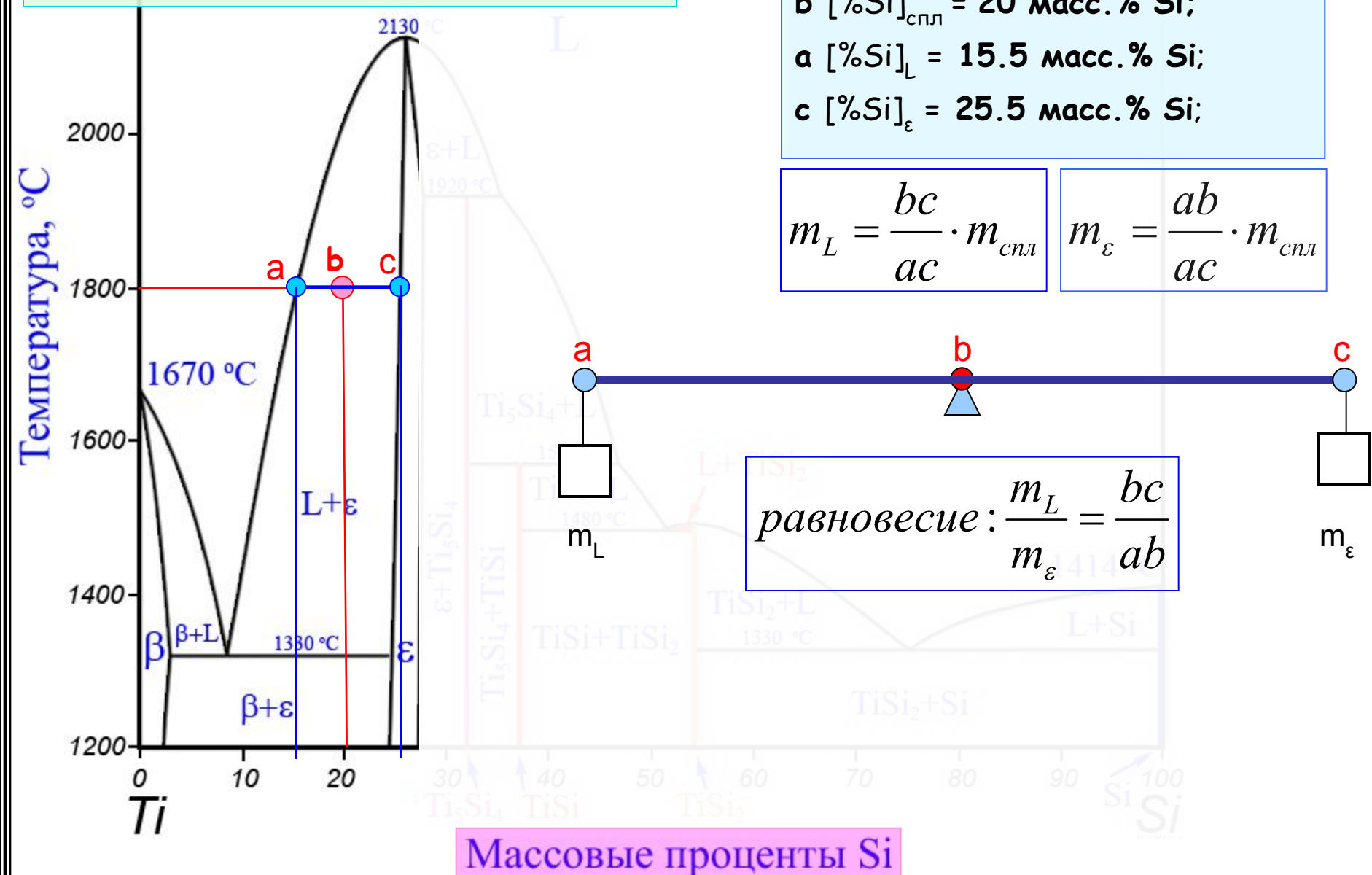
a [%Si]_L = 15.5 масс.% Si;

c [%Si]_ε = 25.5 масс.% Si;

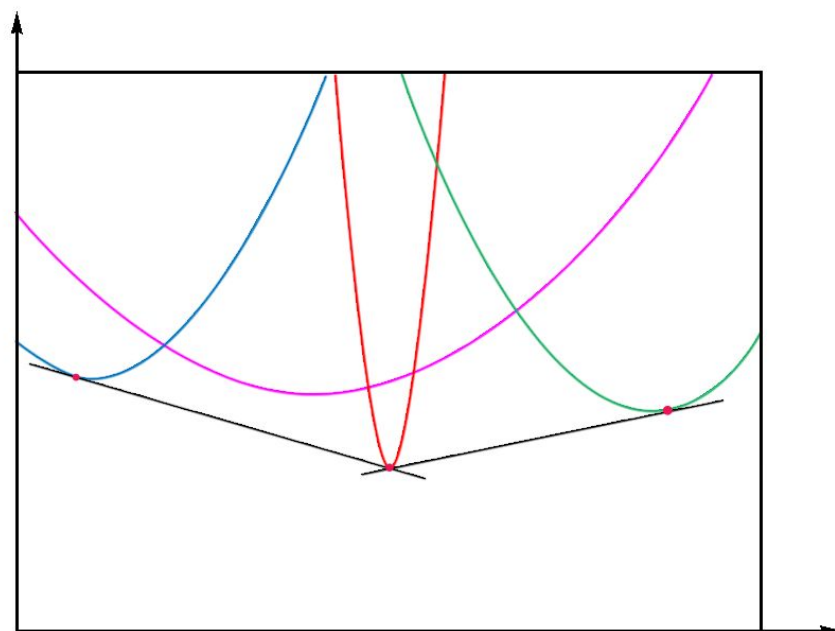
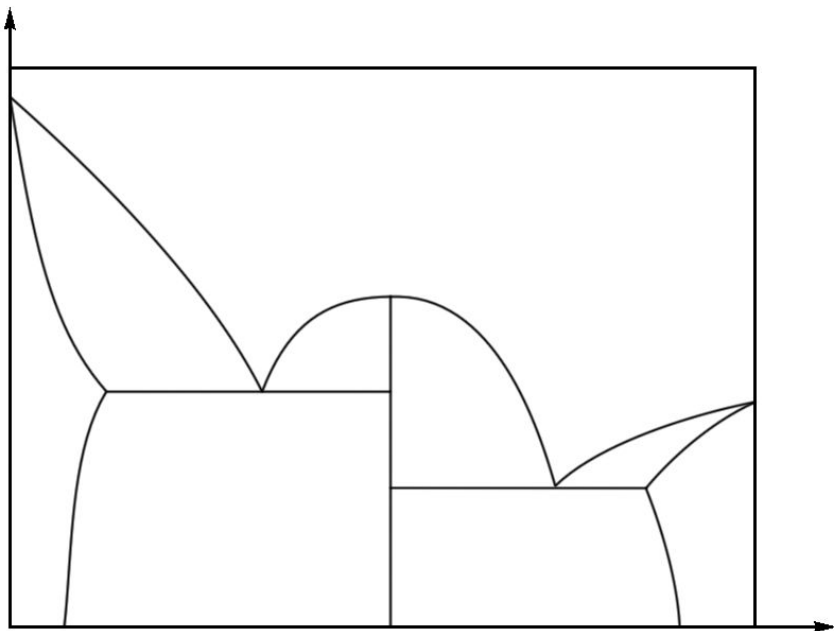
$$m_L = \frac{bc}{ac} \cdot m_{\text{спл}}$$

$$m_{\epsilon} = \frac{ab}{ac} \cdot m_{\text{спл}}$$

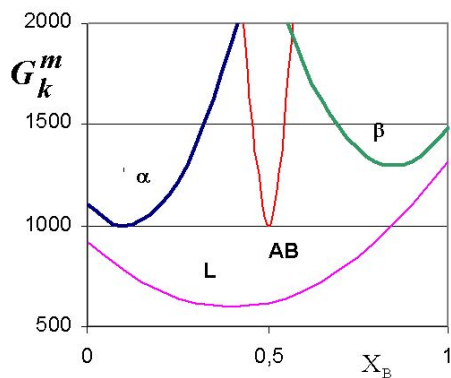
равновесие: $\frac{m_L}{m_{\epsilon}} = \frac{bc}{ab}$



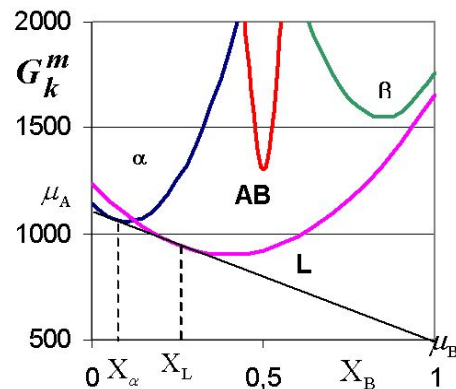
ΔG



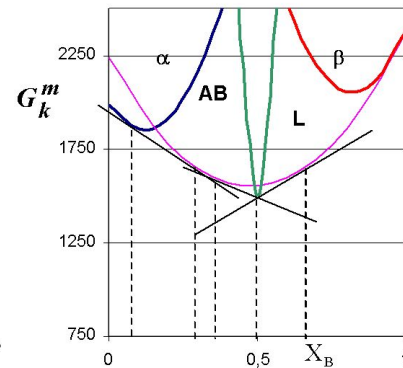
Энергия Гиббса одного моля



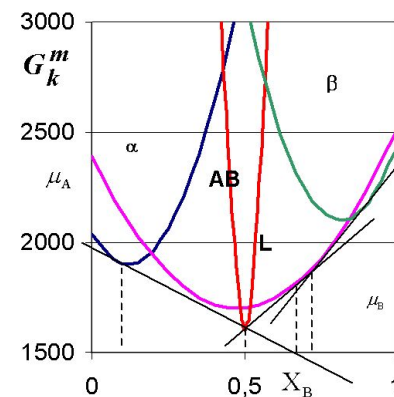
Энергия Гиббса одного моля



Энергия Гиббса одного моля



Энергия Гиббса одного моля



Энергия Гиббса одного моля

