

## Фазовые и химические превращения

### 1) Твердые растворы

Одним из возможных путей управления свойствами веществ является изготовление твердых растворов двух или нескольких элементов или соединений.

Большая часть конструкционных и специальных металлических сплавов является многокомпонентными твердыми растворами.

По определению, твердыми растворами называются такие твердые фазы, в которых соотношения между компонентами могут изменяться без нарушения однородности.

## Описание состава растворов

В теории металлических, солевых, шлаковых, др. растворов, многокомпонентных покрытий и пленок для прикладных расчетов наиболее часто употребляются следующие количественные характеристики состава раствора (*единицы измерения концентраций* компонентов раствора):

1) **Молярные или атомные доли** ( $x_i$ , *mole fraction*):

$$x_i = (m_i / M_i) / \sum (m_j / M_j)$$

Здесь  $m_i$  - масса  $i$ -того компонента в растворе,  $M_i$  - молекулярная (атомная) масса этого вещества, и, следовательно,  $m_i/M_i$  - число молей  $i$ -того компонента в произвольном количестве раствора. Очевидно, что  $\sum x_i = 1$ . Это простейшее условие нормировки делает использование атомных или молярных долей наиболее употребительным в теоретических работах

**Задание I. Сформулировать алгоритм вычисления молярной доли компонента в сложном веществе. Привести пример применения разработанного алгоритма.**

2) **Молярные или атомные проценты** ( $Y_{mol.}\%$ ,  $Y_{at.}\%$ ):

$$Y_{mol.}\%, Y_{at.}\% = 100 \cdot x_i$$

Для отличия одних процентов от других в тексте после числа ставится в случае молярных процентов знак (мол.(mol.)), в случае атомных - (ат.(at.)).

3) **Массовые проценты** ( $y\%$ ):

$$y\% = 100 \cdot m_i / S m_j$$

Здесь  $S m_j$  - масса раствора. У массовых процентов сопровождающий знак отсутствует.

#### 4) Ионные доли ( $x_i$ ).

Ионной долей называется отношение числа ионов  $i$ -того сорта к общему числу ионов того же знака, что и знак ионов  $i$ -того сорта. В наиболее простом случае, когда ионы  $i$ -того сорта вносятся в раствор только одним компонентом, ионная доля равна:

$$x_i = (v_i n_i) / \sum (v_j n_j)$$

где  $v_i$  - число катионов (анионов) в молекуле компонента,  $n_i$  - число молей компонента.

Величина заряда иона, как правило, не указывается, а ион обозначается символом соответствующего атома. Ионные доли двухвалентного и трехвалентного железа при этом обозначаются  $x_{\text{Fe}^{2+}}$  и  $x_{\text{Fe}^{3+}}$ .

#### 5) Число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя (моляльность $c_i$ ):

$$c_i = 1000 \cdot n_i / m_1$$

Здесь  $n_i$  - число молей растворенного вещества в  $m_1$  граммах растворителя.

#### 6) Концентрация газа измеряется числом его кубических сантиметров, растворенных в 100г металла, и приведенных к нормальным условиям (нсм<sup>3</sup>):

$$V = 100 \cdot v / m$$

Здесь  $v$  - объем газа, растворенного в  $m$  граммах металла.

#### 7) Объемные доли ( $\varphi_i$ ): $\varphi_i = V_i / \sum V_j$ , $\sum \varphi_i = 1$

В этой формуле  $V_i$  - объем чистого  $i$ -го компонента при температуре и давлении раствора.  $\sum V_j$  представляет собой суммарный объем всех чистых компонентов до смешения.

**Задание II. Привести примеры определения единиц измерения концентраций компонентов сложных веществ.**

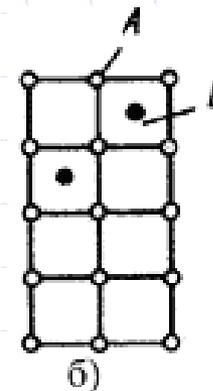
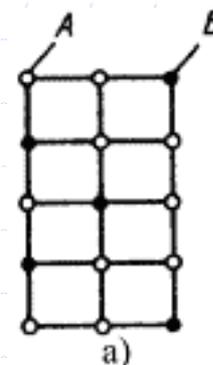
**Существует три структурных типа твердых растворов: 1) замещения, 2) внедрения, 3) вычитания.**

В твердых растворах *замещения*, возникших на основе химического элемента, атомы растворенного вещества замещают в кристаллической решетке атомы растворителя, распределяясь среди них статистически.

В кристаллах твердых растворов *внедрения* атомы растворенного элемента не замещают атомы растворителя, а располагаются в межатомных промежутках кристаллической решетки.

Образование таких растворов, возможно, если атомы растворенного элемента имеют малые размеры. Такими являются элементы, находящиеся в начале периодической системы Менделеева, **углерод, водород, азот, бор.**

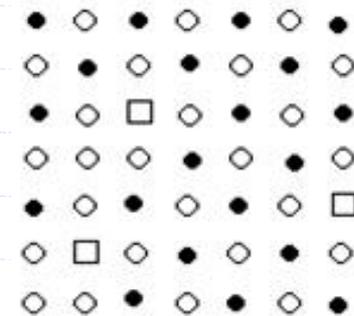
Если размеры атомов превышают размеры межатомных промежутков в кристаллической решетке металла, то происходит искажение решетки и в ней возникают механические напряжения. Концентрация таких растворов не превышает 2-2.5%



Твердые растворы *вычитания* или растворы с дефектной решеткой. образуются на базе химических соединений, при этом возможна не только замена одних атомов в узлах кристаллической решетки другими, но и образование пустых, не занятых атомами, узлов в решетке.

К химическому соединению добавляют, один из входящих в формулу элементов, его атомы занимают нормальное положение в решетке соединения, а места атомов другого элемента остаются, незанятыми.

Нестехиометрические соединения, являющиеся *соединениями* (фазами) *переменного состава*, можно рассматривать как твердые растворы. Обычно *соединением переменного состава* обозначаются в виде  $AB_{1+\delta}$ . Если отклонения от стехиометрии обусловлены избытком одного из атомов (например, атомов  $A$ ) бинарного соединения  $AB$  то образуется твердый раствор *внедрения* (атомы компонента  $A$  находятся в междуузлии), если недостатком одного из атомов - твердый раствор *вычитания* вида  $AB_{1-\delta}$  (образование вакантных узлов в подрешетке  $A$ ).



● - ион Fe  
◇ - ион O<sub>2</sub>  
□ - вакансия

Пример, раствор кислорода в соединении FeO.

Коэффициент  $\delta \ll 1$ , используемый в обозначениях  $AB_{1 \pm \delta}$  (или в общем виде  $A_m B_{n(1 \pm \delta)}$ ), отражает степень нестехиометричности соединения  $AB$  (или  $A_m B_n$ ).

В соединении, которое висмут образует с таллием (**Tl**), на единицу массы таллия может приходиться от 1.24 до 1.82 единиц массы висмута (**Bi**).

*Соединения переменного состава* встречаются не только среди соединений металлов друг с другом, но и среди других твердых тел, например, оксидов, нитридов, карбидов, соединений металлов с серой, водородом. Для многих соединений переменного состава установлены пределы, в которых может изменяться их состав.

**в диоксиде титана  $TiO_2$  на единицу массы титана может приходиться от 0.65 до 0.67 единиц массы кислорода, что соответствует формуле  $TiO_{1.9-2.0}$**

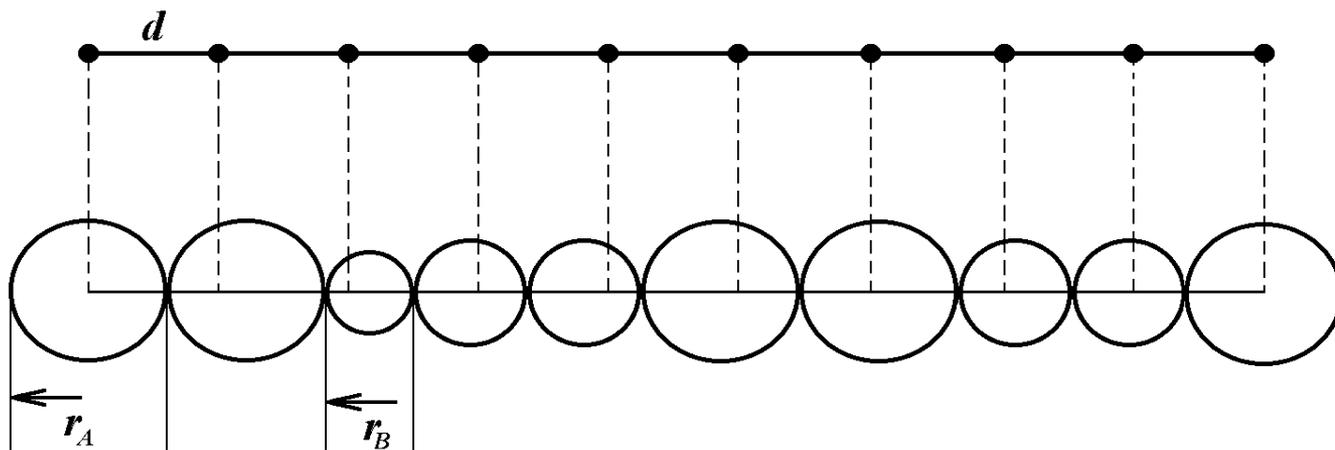
титан образует с кислородом несколько оксидов переменного состава, важнейшими из которых являются  $TiO_{1.46-1.56}$  и  $TiO_{1.9-2.0}$



Твердые растворы *внедрения* из-за различия компонентов являются *ограниченными*, т. е. существуют лишь до определенной концентрации исходных компонентов, выше которой они распадаются.

*Неограниченные* твердые растворы, существующие во всем интервале концентраций исходных компонентов (элементов А и В в двойных системах или стехиометрических соединений типа АВ и АС в тройных системах), могут быть построены по типу раствора замещения для компонентов с одинаковым типом кристаллической решетки и с близкими по размерам и электронному строению атомами. Такие соединения принято называть *упорядоченными твердыми растворами*.

Независимо от типа все твердые растворы имеют атомарный характер: в кристаллической решетке твердого раствора можно обнаружить лишь атомы, а не молекулы растворенного вещества. Поскольку атомы растворителя и растворенного элемента имеют различные радиусы, кристаллическая решетка твердого раствора замещения искажена (рис.1).



Определение периодов  $d$  решетки твердого раствора в сочетании с точным измерением плотности позволяет установить тип твердого раствора.

По экспериментальным данным находят общее число атомов  $n$ , приходящихся на элементарную ячейку кристаллической решетки твердого раствора. Если  $n$  совпадает с  $n_0$  - нормальным числом атомов в ячейке данной кристаллической структуры - значит раствор построен по типу замещения,

при  $n > n_0$  раствор построен по типу внедрения

при  $n < n_0$  - по типу вычитания.

Как показывают исследования, для многих твердых растворов период кристаллической решетки  $a$  изменяется по линейному закону:

$$a = a_1 + (a_2 - a_1)C \quad (2.1)$$

где  $a_1$  - период решетки растворителя;  $a_2$  - период решетки растворенного компонента;  $C$  - концентрация твердого раствора, % (атомн.). Описываемый уравнением (2.1) закон аддитивности является лишь первым, приближением.

На основании имеющегося экспериментального материала можно сформулировать необходимые условия взаимной растворимости двух элементов.

1. Непрерывные ряды твердых растворов по типу замещения образуются между элементами, имеющими одинаковые кристаллические решетки.
2. Атомные радиусы и, следовательно, периоды кристаллической решетки сплавляемых элементов не должны отличаться более чем на 10 - 15%.
3. Электрохимические свойства (сродство к электрону) сплавляемых элементов не должны сильно различаться, иначе проявляется тенденция к образованию металлических соединений.

Твердые растворы образуются и при растворении газов в твердых телах, которое может происходить как в молекулярной (без диссоциации молекул), так и в атомарной форме (с диссоциацией молекул).

*Молекулярное растворение* газов характерно для диэлектрических силикатных материалов типа стекол и керамики, когда газовые молекулы локализуются в пустотах силикатной сетки. Этот механизм является экзотермическим процессом (изменение энтальпии  $\Delta H < 0$ ). Возможность осуществления этого процесса зависит от энтропии растворения, которая может иметь разный знак.

*Атомарное растворение* газов характерно для металлов. Так как процесс диссоциации молекул на атомы требует подвода энергии, то теплота процесса содержит три слагаемых: теплоту фазового перехода  $\Delta H_{cp}$ , теплоту, вызванную взаимодействием частиц растворителя и растворяемого вещества  $\Delta H_{in}$ , и теплоту диссоциации  $\Delta H_{diss} > 0$ , т.е.

$$\Delta H = \Delta H_{cp} + \Delta H_{in} + \Delta H_{diss}.$$

Фазовый переход газ  $\rightarrow$  твердое тело является экзотермическим процессом.

Результирующий тепловой эффект определяется соотношением между двумя величинами:  $\Delta H_{diss} > 0$  и  $(\Delta H_{cp} + \Delta H_{in}) < 0$ . Возможны следующие две ситуации:

1) Растворение газов в обычных конструкционных материалах (типа Fe, Cu, Ni, Mo, W и др., в том числе, их сплавах) происходит с образованием твердых растворов внедрения или замещения. В этом случае энергия связи растворенных атомов с решеткой относительно невелика, так что  $|\Delta H_{\text{cp}} + \Delta H_{\text{in}}| < \Delta H_{\text{diss}}$  и растворение носит эндотермический характер ( $\Delta H > 0$  - поглощение тепла).

Для осуществления процесса растворения необходимо иметь  $\Delta S > 0$ , так как в противном случае  $\Delta G = \Delta H + T|\Delta S| > 0$ .

Следовательно, при достаточно низких температурах, когда снижается вклад энтропийного фактора  $T\Delta S$ , растворение газа в конструкционных металлах может прекратиться.

2) Растворение газов в активных *газопоглощающих материалах* (типа Ti, Ta, Zr, Nb и др.) происходит с образованием в твердой фазе *химических соединений* (типа гидридов, нитридов, оксидов).

Энергия связи атомов газа в химических соединениях настолько велика, что  $|\Delta H_{cp} + \Delta H_{in}| > \Delta H_{diss}$ , т. е. растворение носит *экзотермический* характер ( $\Delta H < 0$  - выделение тепла). С точки зрения возможности осуществления процесса здесь ситуация аналогична растворению газов в жидкостях.

Знание полных величин  $\Delta H$  и  $\Delta S$  позволяет выяснить возможность образования раствора из чистых компонентов по знаку изобарного потенциала:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

При  $\Delta G < 0$  процесс растворения идет самопроизвольно и раствор остается ненасыщенным.

Условие равновесия  $\Delta G = 0$  соответствует *насыщенному раствору*, в котором одновременно существуют раствор и избыток растворяемых веществ в виде фазы.

Концентрация растворенного компонента в насыщенном (равновесном) растворе называется *растворимостью* данного вещества.

Парогазовая среда над раствором, находящаяся с ним в равновесии, называется насыщенной, а парциальное давление каждого компонента в газе называют *давлением насыщенного пара* этого компонента. Давление насыщенного пара в общем случае зависит от температуры и давления  $p_i = f(T, P)$ .

# Условия фазового и химического равновесия.

*Фаза* - совокупность однородных частей системы

Фазы бывают **однокомпонентные** и **многокомпонентные**

Многокомпонентные системы могут быть-  
**однофазные** или *гомогенные*  
**многофазные** или *гетерогенные*

Фазовое равновесие подразумевает одновременное сосуществование двух или более фаз

Условия фазового равновесия

$$dS(U) = \sum_n dS_n(U_n) = 0, \quad \text{при} \quad U = \sum_n U_n = \text{const}. \quad (1.7)$$

Пусть две многокомпонентные фазы, составляют замкнутую систему, для которой

$$dU^I = -dU^{II}, \quad dV^I = -dV^{II} \quad \text{и} \quad dn_i^I = dn_i^{II} \quad (i = 1, 2, \dots, K)$$

закон сохранения энергии

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.15)$$

## дифференциал суммарной энтропии замкнутой системы

$$dS = dS^I + dS^{II} = \left( \frac{1}{T^I} + \frac{1}{T^{II}} \right) dU^I + \left( \frac{P^I}{T^I} + \frac{P^{II}}{T^{II}} \right) dV^I + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mu_i^I}{T^I} + \frac{\mu_i^{II}}{T^{II}} \right) dn_i^I = 0$$

Из-за произвольности независимых приращений  $dU$ ,  $dV$ ,  $dn$  обращение  $dS$  в нуль возможно лишь при равенстве нулю сомножителей при этих приращениях.

### условия фазового равновесия

$$T^I = T^{II} = \dots \equiv T = \text{const}, \quad (1.7)$$

$$P^I = P^{II} = \dots \equiv P = \text{const}, \quad (1.8)$$

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots \equiv \mu_1 = \text{const},$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} = \dots \equiv \mu_2 = \text{const}, \quad (1.9)$$

.....

$$\mu_K^I = \mu_K^{II} = \dots \equiv \mu_K = \text{const},$$