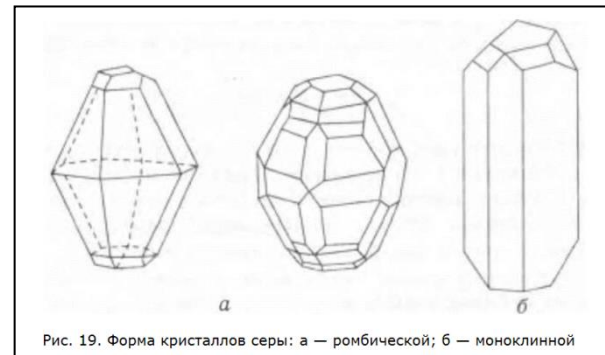
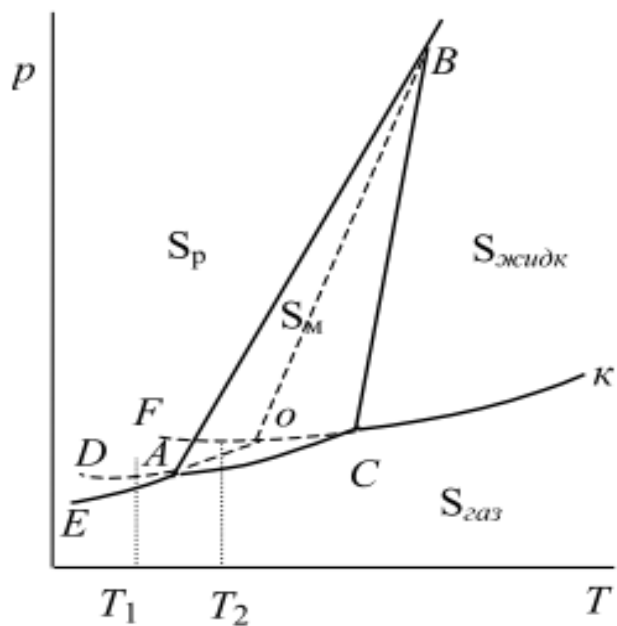


# Лекция 5 – диаграммы состояния одно-, двух- и трехкомпонентных систем

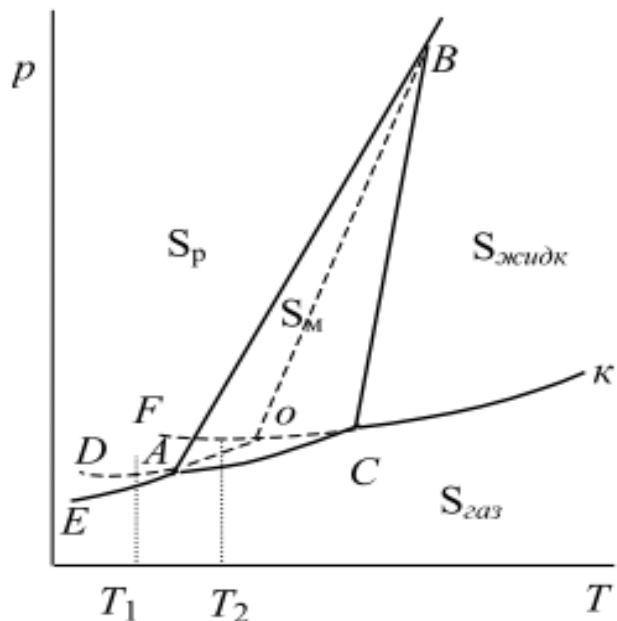
# Диаграмма состояния серы



Сплошные линии делят диаграмму на четыре области, которые отвечают условиям равновесного существования пара, жидкости и двух кристаллических модификаций – **серы ромбической** и **серы моноклинной**.

Линии отвечают условиям, при которых возможно равновесное сосуществование двух соответствующих фаз. В точках  $A, B$  и  $C$  в термодинамическом равновесии находятся три фазы. Кроме того, существует еще одна тройная точка  $o$ , в которой могут сосуществовать перегретая ромбическая сера, переохлажденная жидкая сера и пар, пересыщенный относительно пара, равновесного с моноклинной серой.

## Диаграмма состояния серы

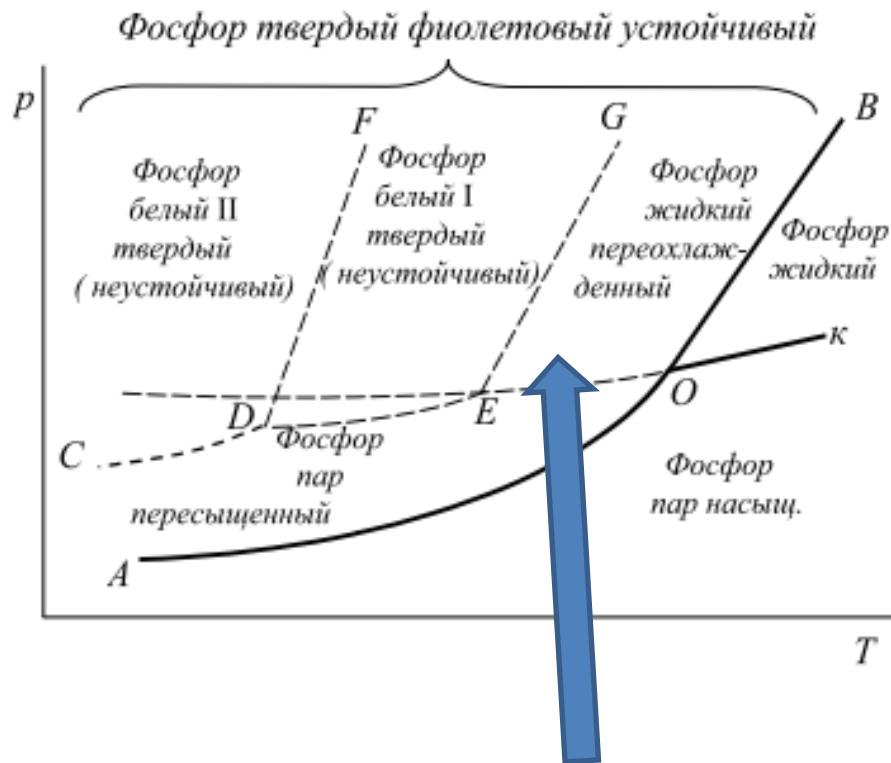


Метастабильные тройные точки могут давать только те вещества, которые образуют несколько кристаллических модификаций. Метастабильными являются также равновесия между двумя фазами, которым соответствуют кривые  $oA$ ,  $oB$  и  $oC$ .

Химические потенциалы трех фаз в точке  $O$ , одинаковы: **метастабильная система**, т.е. система, находящаяся в состоянии относительной устойчивости.

**Метастабильность** заключается в том, что ни одна из трех фаз не стремится перейти в другую, но при длительной выдержке или внесении кристаллов моноклинной серы все три фазы переходят в **моноклинную** серу, которая является **единственной термодинамически устойчивой фазой** в этих условиях.

## Диаграмма состояния фосфора



Кривые давления паров неустойчивых фаз обозначены пунктиром. Точка O соответствует устойчивому сосуществованию жидкого фосфора, твердого фиолетового фосфора и парообразного фосфора. Точки E и D соответствуют неустойчивому сосуществованию трех фаз: точка D – двух модификаций фосфора белого (I и II) и пара; точка E – белого фосфора I, переохлажденного жидкого фосфора и пара.

область слева от кривых BOA соответствует устойчивому твердому фиолетовому фосфору.

**монотропные** превращения (необратимые): фосфор белый I в фосфор фиолетовый  
**энантиотропные** превращения (обратимые): фосфор белый I в фосфор белый II

# Двухкомпонентные системы

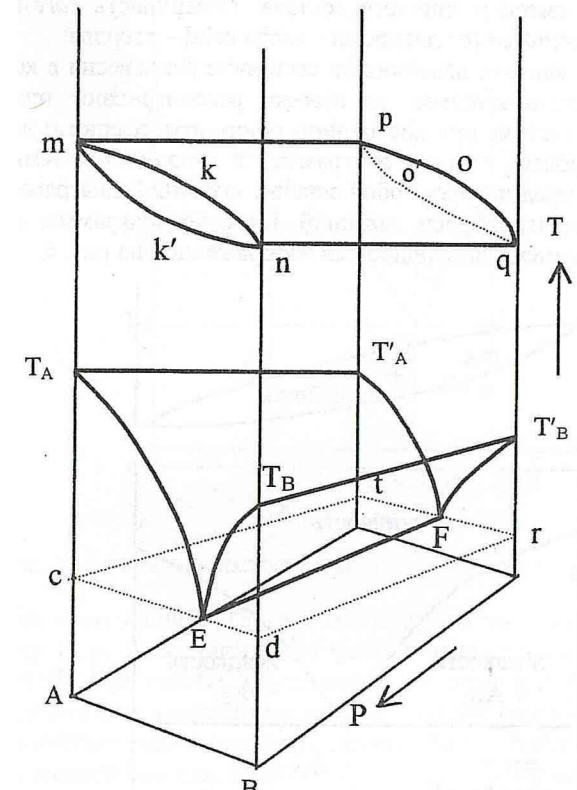
## Системы с эвтектикой

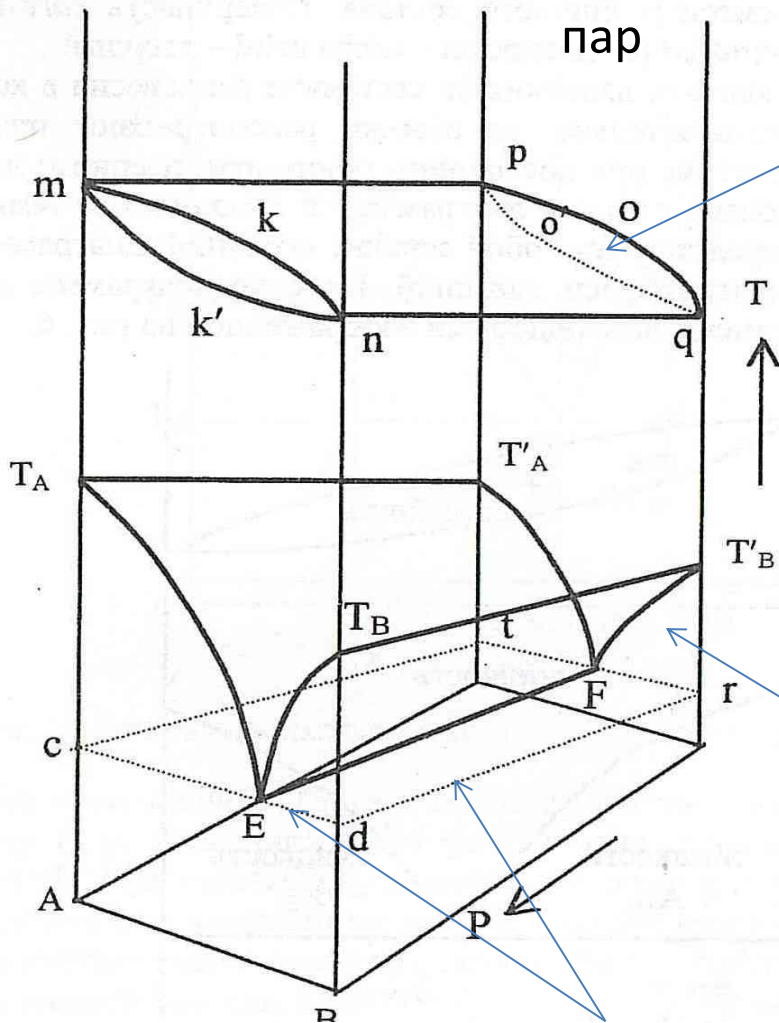
Свойства двухкомпонентных систем зависят от температуры, давления и состава, уравнение состояния системы имеет вид:

$$f(T, P, x) = 0$$

где  $x$  – состав системы, выраженный в массовых или молярных долях.

Взаимосвязь трех независимых переменных  $T, P$  и  $x$  можно изобразить в виде объемной диаграммы:



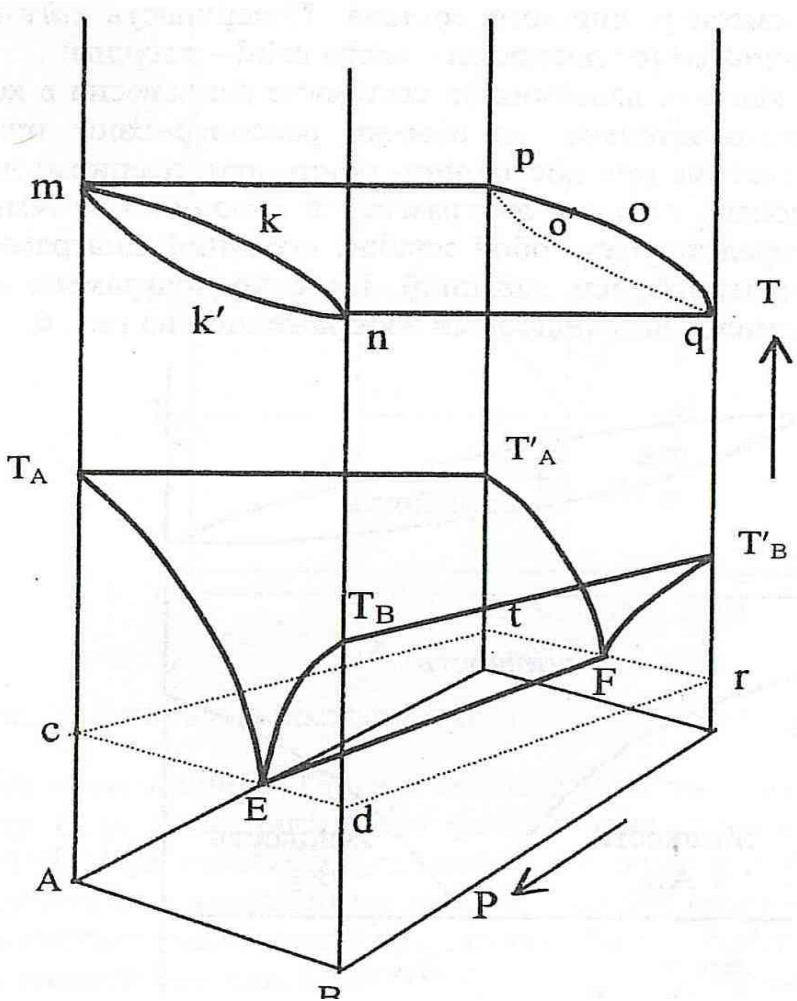


Между поверхностями *mknqor* и *mk'nqo'p* в равновесии находится насыщенный пар и жидкая фаза

Нижней границей существования жидкой фазы являются поверхности *T<sub>A</sub>EFT<sub>A</sub>'* и *T<sub>B</sub>EFT<sub>B</sub>'* – *поверхности ликвидуса*

Фигуративные точки, расположенные между *T<sub>A</sub>EFT<sub>A</sub>'* и *T<sub>B</sub>EFT<sub>B</sub>'* и поверхностью *cdrt*, соответствует сосуществованию расплава с кристаллами A или B

Ниже поверхности *cdrt* в равновесии находятся только кристаллы A и B, образующие смеси различного состава. Поверхность *cdrt* называется поверхностью солидуса



Плоские диаграммы двухкомпонентных систем

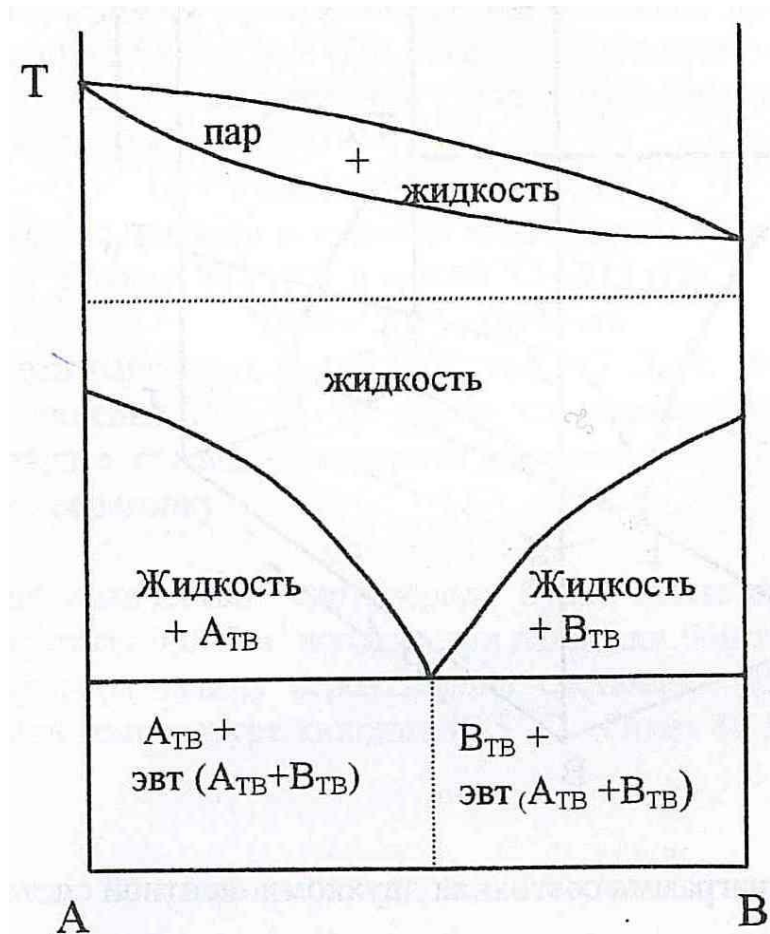
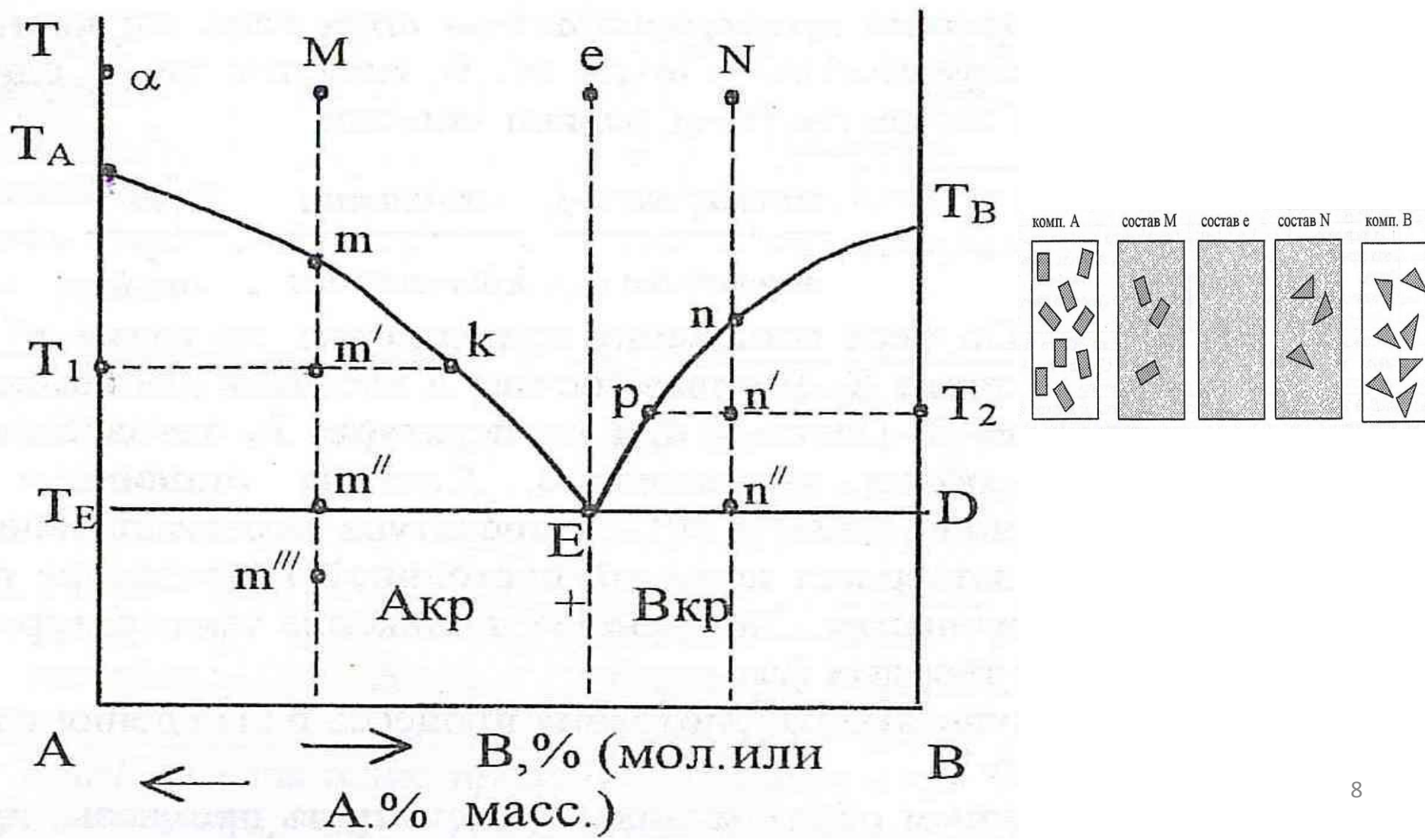




Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой компоненты неограниченно растворимы в жидком состоянии, практически нерастворимы в твердом состоянии и не образуют химических соединений (система с простой эвтектикой)

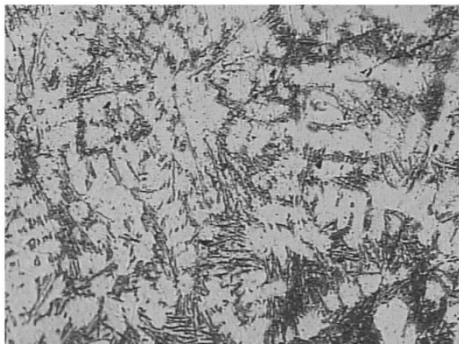




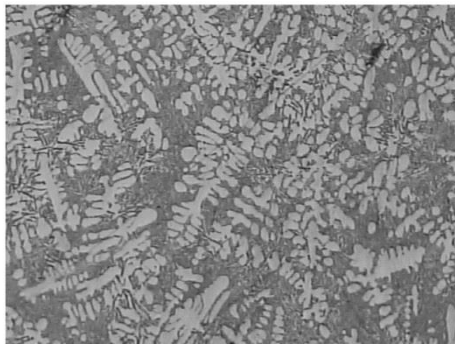
Точка на диаграмме	Процесс, протекающий в этой точке	$\Phi$	$C$	Что означает данное число степеней свободы
<b>M</b>	Охлаждение расплава $A + B$	<b>1 (L)</b>	<b>2</b>	Можно произвольно и независимо друг от друга менять состав и температуру расплава
<b>m</b>	Выпадают первые кристаллы компонента A	<b>2 (L + A<sub>кр</sub>)</b>	<b>1</b>	Каждой температуре соответствует определенный состав расплава
<b>m'</b>	Продолжают выпадать кристаллы компонента A	<b>2 (L + A<sub>кр</sub>)</b>	<b>1</b>	Можно менять температуру или состав расплава
<b>m''</b>	Одновременная кристаллизация компонентов A и B	<b>3 (Д + A<sub>кр</sub> + B<sub>кр</sub>)</b>	<b>0</b>	Температуру и состав жидкой фазы постоянны. Нельзя менять ни один параметр, не нарушив фазового равновесия
<b>m'''</b>	Охлаждение двух твердых фаз	<b>(A<sub>кр</sub> + B<sub>кр</sub>)</b>	<b>1</b>	Можно менять только температуру. Состав твердой фазы не меняется.

**Твердая эвтектика** - тонкая двухфазная смесь кристаллов А и В.

Эвтектика имеет самую низкую в данной системе температуру плавления, а кристаллизация эвтектики происходит подобно кристаллизации индивидуального компонента при постоянной температуре.



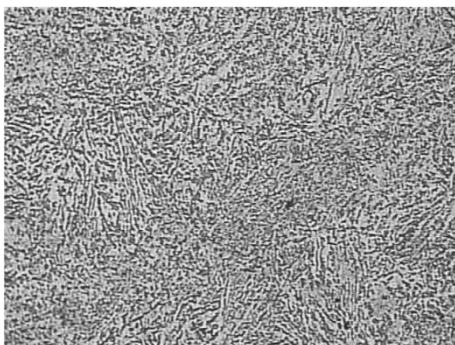
а)



б)



в)



г)

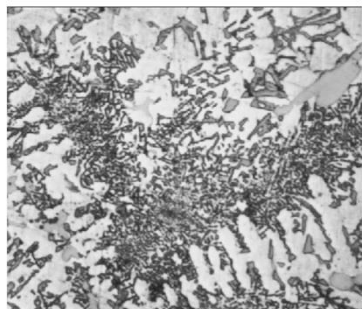
а) Al-9%Si, немодифицированный

б) Al-9%Si, модифицированный натрием

в) Al-12,5%Si, немодифицированный

г) Al-12,5%Si, модифицированный натрием д)

Al-12,5%Si, модифицированный фосфором

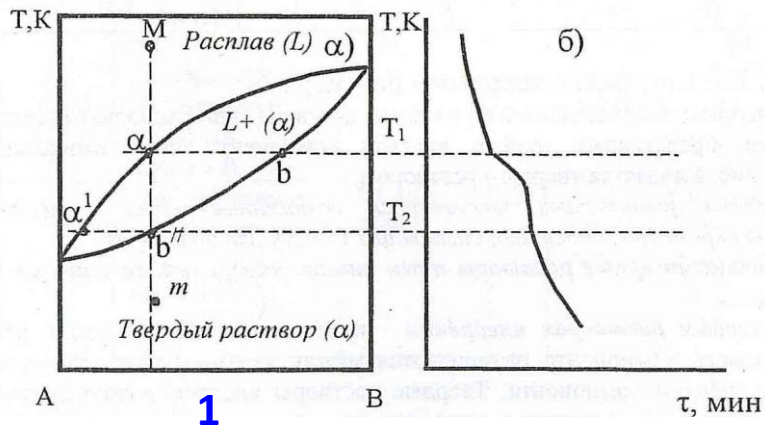


д)

x100

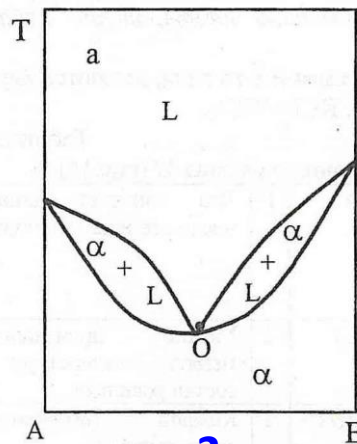
# Системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

Три типа диаграмм:



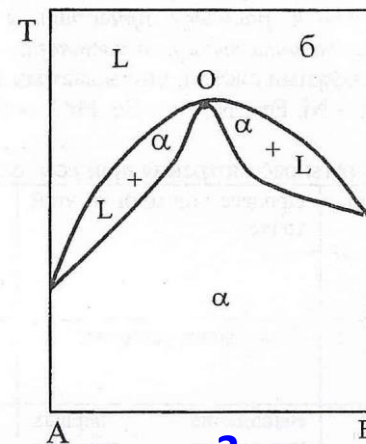
**1**

Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях (а), кривая охлаждения (б).  
Примеры: Ag-Au, Co-Ni, Fe-Ni, Fe-Co, PbCl<sub>2</sub>-SnCl<sub>2</sub>, KCl-TiCl<sub>2</sub>



**2**

Co-Mn, Co-Cr,  
Au-Cu, Mn-Ni,  
KCl-KBr



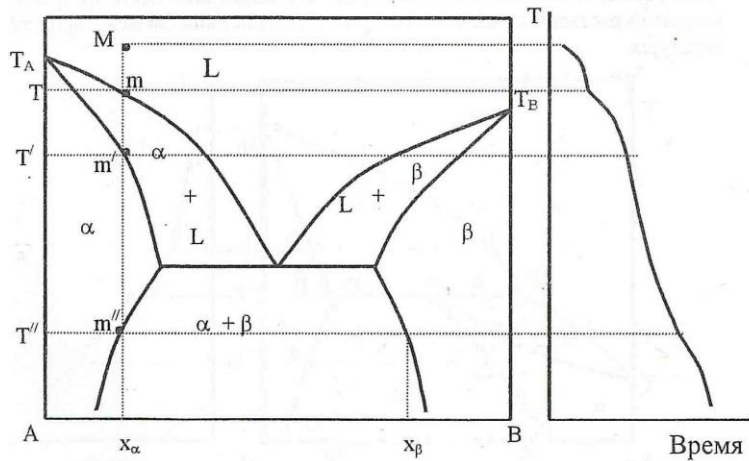
**3**

Mn-C

правило Гиббса – Розебома: в точках минимума и максимума на кривых плавления твердый раствор и находящийся в равновесии с ним жидкий расплав имеют одинаковый состав.

# Системы с неограниченной взаимной растворимостью в жидком и ограниченной в твердом состояниях

Два типа диаграмм:

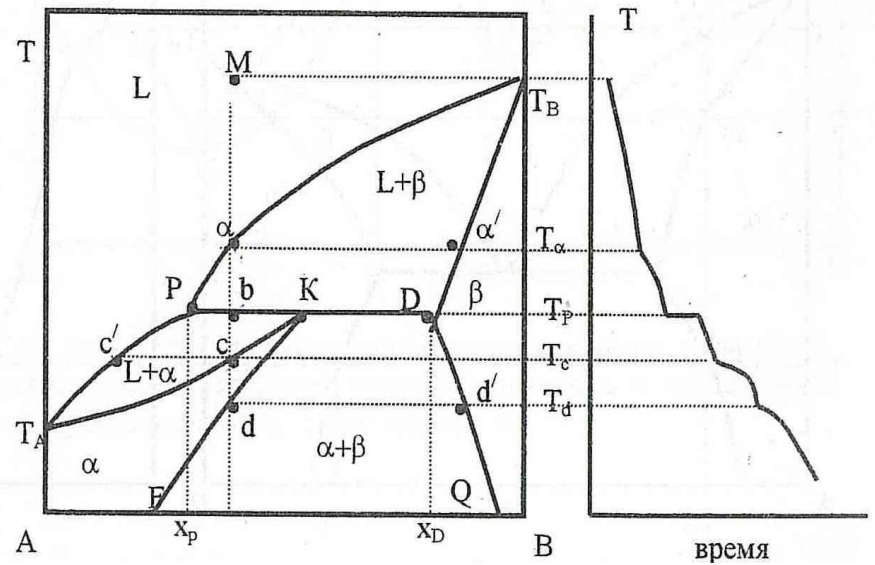


1

Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (1 тип) (а), кривая охлаждения (б).

Два твердых раствора:

$\alpha$ -твердый раствор В и А и  $\beta$ -твердый раствор А и В, устойчивые при всех  $T$



2

Диаграмма состояния система с ограниченной растворимостью в твердом состоянии