



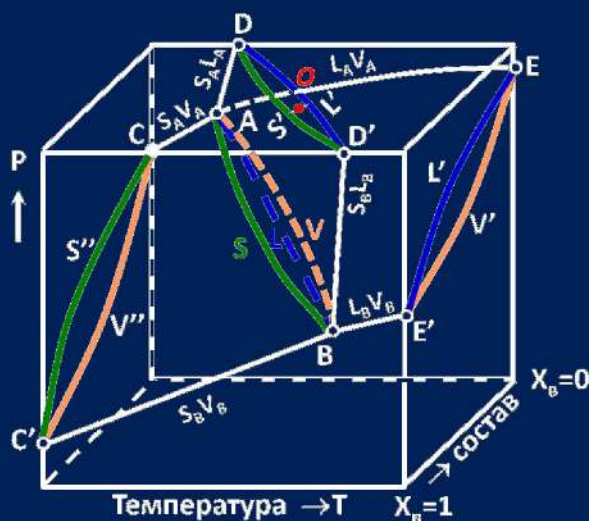
РХТУ

ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

В. П. ЗЛОМАНОВ
И. Х. АВЕТИСОВ
Е. Н. МОЖЕВИТИНА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Р–Т–х диаграммы фазовых равновесий



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

В. П. Зломанов, И. Х. Аветисов, Е. Н. Можевитина

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

***P–T–x* диаграммы фазовых равновесий**

Допущено федеральным учебно-методическим объединением по укрупненной
группе специальностей и направлений подготовки

18.00.00 Химические технологии в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки
«Химическая технология»

Москва
2019

УДК 544.3:01

ББК 25.4

3-68

Рецензенты:

Доктор технических наук, советник генерального директора – начальник
научно-исследовательского отдела специальных материалов

АО «ЦНИТИ Техномаш»

Б. Н. Леонович

Доктор технических наук, профессор Российского
химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева

Н. А. Макаров

Зломанов В. П.

3-68 Физическая химия твердого тела. P – T – x диаграммы фазовых равновесий:
учеб. пособие / В. П. Зломанов, И. Х. Аветисов, Е. Н. Можевитина. – М.:
РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – 184 с.
ISBN 978-5-7237-1666-7

Представлены теоретические вопросы анализа P – T – x диаграмм фазовых равновесий бинарных систем. На основе курса физической химии предлагается изложение основных элементов фазовых диаграмм состояний и связей между ними. Рассмотрены примеры построения T – x и P – x проекций и сечений для бинарных систем; предложены задачи для самостоятельного построения диаграмм, проекций и сечений.

Предназначено для студентов профиля «Технология материалов и изделий электронной техники и наноэлектроники» направления подготовки 240100 «Химическая технология», а также для аспирантов в области технологии материалов.

УДК 544.3:01

ББК 25.4

ISBN 978-5-7237-1666-7

©

Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2019

Оглавление

Введение.....	7
1. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ	10
1.1. Основные понятия.....	10
1.2. Условия равновесия фаз	15
1.3. Правило фаз	16
1.4. Аналитическое описание двухфазных равновесий в одно- и двухкомпонентных системах [5,6,7]	17
1.5. Аналитическое описание трехфазных равновесий в двухкомпонентной системе	22
2. P – T – x ДИАГРАММА ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ, НЕ ОБРАЗУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ И С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОЙ (S), ЖИДКОЙ (L) ФАЗАХ И ПАРЕ (V)	24
2.1. P – T диаграмма состояния однокомпонентной системы	24
2.2. Объемная P – T – x диаграмма двухкомпонентной системы. Идеальные системы	27
2.3. P – T -, T – x - и P – x -проекции.....	28
2.4. $(T-x)_P$ - и $(P-x)_T$ -сечения	30
2.5. Конденсированные и неконденсированные системы. Сопоставление терминов « T – x -проекция», « T – x диаграмма», « $(T-x)_P$ -сечение», «Диаграмма плавкости»	31
2.6. Конгруэнтные и инконгруэнтные фазы. Конгруэнтные и инконгруэнтные фазовые процессы	33
2.7. P – T – x диаграмма двухкомпонентной системы, не образующей химическое соединение и с неограниченной растворимостью во всех фазах. Неидеальные системы	33
2.8. Расслаивание. Эвтектические и перитектические системы	37
3. P – T – x ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ, НЕ ОБРАЗУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ И С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ.....	38
3.1. T – x -, P – T - и P – x -проекции.....	38
3.2. $(T-x)_P$ - и $(P-x)_T$ -сечения	40
4. НЕСТЕХИОМЕТРИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	41
4.1. Понятия «стехиометрия», «отклонение от стехиометрии», «область гомогенности»	41
4.2. Нестехиометрия и дефекты кристаллических соединений.....	43
4.3. Основные типы дефектов	43

4.4. Факторы, определяющие величину области гомогенности	44
4.5. Положение стехиометрического состава относительно центра области гомогенности	45
5. P – T – x ДИАГРАММА ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ	45
5.1. T – x -проекция P – T – x диаграммы состояния двухкомпонентной системы, образующей химическое соединение	46
5.2. Конгруэнтные и инконгруэнтные фазы. Конгруэнтные и инконгруэнтные фазовые процессы с участием химического соединения S_{AB}	53
5.3. P – T -проекция P – T – x диаграммы двухкомпонентной системы, образующей конгруэнтно плавящееся химическое соединение	55
5.4. P – x -проекция P – T – x диаграммы	58
5.5. Изобарические (T – x) $_P$ -сечения P – T – x диаграммы	58
5.6. Изотермические (P – x) $_T$ -сечения P – T – x диаграммы	60
5.7. Типы P – T – x диаграмм состояния систем, образующих конгруэнтно плавящееся соединение S_{AB}	61
5.8. P – T – x диаграмма двухкомпонентной системы, образующей инконгруэнтно плавящееся соединение S_{AB}	65
5.9. Типы P – T – x диаграмм двухкомпонентных систем, образующих инконгруэнтно плавящееся соединение	68
6. ДИАГРАММА ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ – ТЕМПЕРАТУРА – СОСТАВ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙ СОЕДИНЕНИЕ S_{AB}	71
6.1. Изотерма химической реакции. Пересыщение	71
6.2. Концентрационная зависимость парциальных давлений компонентов в области гомогенности твердой фазы S_{AB} . (p_i – x) $_T$ и ($P_{общ}$ – x) $_T$ -сечения	72
6.3. Достаточные условия конгруэнтной сублимации соединения S_{AB}	74
6.4. Температурная зависимость парциальных давлений p_i над твердой фазой S_{AB} . p_i – T -проекция p_i – T – x диаграммы	76
7. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	78
7.1. Типы твердых фаз в трехкомпонентных системах	79
7.2. Характеристики состава трехкомпонентных твердых фаз	79
7.3. T – x – y диаграмма трехкомпонентной системы A – B – C с неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах	80
8. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, НЕ ОБРАЗУЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И С ОГРАНИЧЕННОЙ	

РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ (ДИАГРАММЫ С ПРОСТОЙ ЭВТЕКТИКОЙ).....	83
8.1. Элементы $(T-x)_P$ -сечения $P-T-x$ диаграммы двухкомпонентной конденсированной системы	83
8.2. Строение пространственного $(T-x-y)_P$ -сечения	84
8.3. Процессы охлаждения расплава	87
8.4. Изотермические сечения $T-x-y$ диаграммы	89
8.5. Политермические сечения.....	89
9. $T-x-y$ ДИАГРАММА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	93
9.1. Триангуляция трехкомпонентных систем, образующих химическое соединение	93
9.2. $T-x-y$ диаграмма трехкомпонентной системы с одним двойным конгруэнтно плавящимся соединением и двумя тройными эвтектическими точками	93
9.3. Трехкомпонентная система с эвтектической и перитектической точками	96
9.4. $T-x-y$ диаграмма трехкомпонентной системы, образующей два двойных и одно тройное соединение	99
10. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ.....	100
10.1. Простые конденсированные четырехкомпонентные системы.....	101
10.2. Взаимные конденсированные четырехкомпонентные системы	102
11. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИИ ДЕФЕКТОВ.....	104
11.1. Дефекты и свойства твердых неорганических соединений.....	104
11.2. Классификация дефектов	105
11.3. Обозначения и заряд дефектов	106
11.4. Процессы образования дефектов.....	107
11.5. Основные положения химии дефектов.....	108
12. ДЕФЕКТНЫЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ БИНАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	109
12.1. Равновесие пар (V) – кристалл S_{AB}	110
12.2. Формулировка задачи аналитического описания зависимости дефектного состава твердой фазы от условий синтеза. Допущения	110
12.3. Решение задачи	111
12.4. Состояние после охлаждения	115
12.5. Уточнение и расширение модели.....	116
13. ДЕФЕКТНЫЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ ФАЗ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ.....	116

13.1. Тип дефектов, создаваемых примесными атомами.....	117
13.2. Электрическая активность	117
13.3. Механизм компенсации заряда.....	118
13.4. Факторы, определяющие растворимость примеси	119
13.5. Зависимость дефектного состава твердой фазы от условий синтеза	120
14. ФАЗОВЫЕ РЕАКЦИИ И ОСНОВНЫЕ ТИПЫ НОНВАРИАНТНЫХ РАВНОВЕСИЙ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ	125
15. НЕКОТОРЫЕ ПРАВИЛА ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ [9, 22, 23]	127
15.1. Правило фаз	127
15.2. Правило соприкасающихся фазовых полей	128
15.3. Правило пересечения линий, ограничивающих однофазные области	128
15.4. Правило Скрейнемакенса [10]	128
15.5. Правило растворимости	129
16. ОШИБКИ ПРИ ПОСТРОЕНИИ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ [22, 23]	129
17. ЗАДАЧИ НА ПОСТРОЕНИЕ T - x - И P - T -ПРОЕКЦИЙ И СЕЧЕНИЙ.....	131
17.1. Пример построения T - x - и P - x - проекций	131
17.2. Пример построения T - x - и P - x -сечений.....	136
17.3. Задачи на построение T - x - и P - x -проекций и сечений	141
18. ЗАДАЧИ НА ПОСТРОЕНИЕ P - T -, T - x -, P - x -ПРОЕКЦИЙ И P - T - x ДИАГРАММЫ ПО ОПИСАНИЮ	155
18.1. Пример построения диаграмм по текстовому описанию	155
18.2. Задачи на построение диаграмм фазовых равновесий по текстовому описанию.....	168
Список литературы	182

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов и аспирантов, специализирующихся в области химической технологии неорганических материалов. Оно соответствует программе курса лекций «Физическая химия реального кристалла. Дополнительные главы» и частично охватывает программу кандидатского минимума по специальности 05.27.06. Материал пособия основывается на сведениях, известных студентам из курсов «Физическая химия», «Физическая химия твердого тела. Часть 1 и Часть 2».

Информация о термодинамических свойствах равновесных фаз представляет собой научный фундамент, основываясь на котором осуществляют разработку технологии многих важных элементов электронных приборов и устройств. В частности, эту информацию используют для определения возможных методов и условий синтеза поли- и монокристаллических материалов, оценки стабильности синтезированных материалов в условиях эксплуатации, прогноза физических и химических свойств веществ.

Термодинамические данные о свойствах равновесных фаз представляют в виде математических уравнений или в табличной форме, но более наглядным и общепринятым способом их описания является графический – в виде диаграмм состояния.

Экспериментальные исследования диаграмм состояния проводятся уже более 100 лет, тем не менее, объем и качество накопленной информации не полностью удовлетворяют потребностям техники и технологии. Поэтому развиваются теоретические методы анализа диаграмм состояния, позволяющие оценить качество экспериментальных данных и строго или приближенно строить неизученные диаграммы состояния или их участки. Благодаря использованию таких методов удастся резко сократить стоимость и длительность экспериментальных исследований, повысить достоверность информации. Поэтому владение теоретическими методами полезно и технологам, и материаловедам.

Химия как система знаний о веществах и их превращениях

Технический прогресс тесно связан с созданием новых материалов – композитов, пьезо- и сегнетоэлектриков, полупроводников, сверхпроводников, наноматериалов, – обладающих заданными функциональными свойствами. Для синтеза таких веществ необходимо знать закономерности и возможности управления химическими превращениями, формирующими заданные состав, структуру, морфологию вещества, а следовательно, и его свойства.

Регулирование условий синтеза и получение веществ с заданными свойствами – основные задачи химии и материаловедения полупроводниковых материалов.

Вещество – одно из фундаментальных понятий в химической науке. Химия рас-

смаатривает свойства и превращения веществ. Что же такое вещество?

С атомистической точки зрения вещество можно определить как совокупность взаимодействующих частиц, которая характеризуется четырьмя признаками: 1) составом, 2) энергией ΔG взаимодействия частиц, 3) структурой и, наконец, 4) их геометрическим размером. Следовательно, свойства вещества определяются указанными параметрами (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Взаимосвязь основных признаков и свойств вещества

Состав – это виды и концентрации частиц (атомы и их ассоциации), из которых построено вещество. По составу различают простые вещества и сложные. Простые вещества состоят из одинаковых, а сложные – из атомов разных элементов.

Энергия взаимодействия частиц, образующих вещество

Взаимодействие частиц, образующих вещество, обуславливает возникновение структуры – ближнего и дальнего порядка в их пространственном распределении. Энергия взаимодействия (ΔG) частиц, образующих вещество, включает энтальпийную (ΔH) и энтропийную (ΔS) составляющие: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Первая из них характеризует обычную химическую связь, она обусловлена электростатическим взаимодействием электронов и ядер атомов. В зависимости от распределения электронной плотности различают ионный, ковалентный и металлический типы химической связи. Тип химической связи определяет энергию кристаллической решетки, физические и химические свойства вещества. Вторая составляющая наблюдается в сложных циклических соединениях «без» химической связи, например, катенанах, ротаксанах, молекулы которых состоят из двух или более циклов, продетых один сквозь другой подобно звеньям цепи.

Структура вещества

Третья фундаментальная характеристика веществ – структура, то есть некоторое упорядоченное размещение в пространстве частиц, образующих вещество. Свойства твердого вещества – энергия кристаллической решетки, электрические, оптические, химические и т.д. – определяются не только составом, но и структурой вещества. Различное размещение в пространстве одних и тех же частиц, например, атомов углерода в алмазе и графите, приводит к различным свойствам – энергии кристаллической решетки, определяющей температуры плавления и кипения, твердость и т.д.

Управление структурой – важнейшая задача химии полупроводниковых материалов. Оно осуществляется с помощью регулирования состава, температуры, давления, а также с использованием кинетических особенностей процессов синтеза.

Размер частиц

Важной характеристикой вещества является геометрический размер образующих его частиц. В нанометровом диапазоне (1–100 нм) энергии поверхности и объема частиц становятся сопоставимыми, и возникают новые свойства вещества. [1].

Превращение вещества – это процесс изменения одного или нескольких его признаков.

Синтез – совокупность операций (очистка, измельчение, сплавление, растворение и т.д.) превращения исходных веществ в конечные. Такое превращение связано с фазовыми переходами типа расплав (раствор) → твердое, пар → твердое, твердое I → твердое II и т.д. Поэтому основа определения условий синтеза – термодинамика и кинетика фазовых превращений.

1. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

1.1. Основные понятия

Для аналитического описания фазовых равновесий важны понятия системы, состояния системы, параметров состояния, фазы, уравнения состояния фазы, компонента и т.д.

Системой называют ограниченную каким-либо образом часть физического мира, которая составляет предмет исследования. Например, системой является кристалл или эпитаксиальная пленка вещества, изучаемого в лаборатории. Система может иметь сложную структуру (установка для получения пленок с помощью металлоорганических соединений (MOCVD)).

Состояние системы определяется набором некоторых величин, или координат. Так, в классической механике состояние системы с известными точечными массами определяется при помощи обобщения координат и скоростей. Состояние квантово-механической системы описывается волновой функцией. В термодинамике состояние системы определяется с помощью набора переменных, например, температуры T , давления P , энергии Гиббса G и т.д., называемых параметрами состояния. Различают **интенсивные** и **экстенсивные** термодинамические переменные. Они отличаются тем, что интенсивные (P , T , химический потенциал и т.д.) не зависят, а экстенсивные (объем, энергия, энтропия системы, количество молей) зависят от массы вещества.

Следует особо отметить, что операция нормировки **экстенсивных** переменных – перевод из абсолютных значений в (удельные) мольные путем деления на общее количество молей в системе, не изменяет сущности переменных. Иными словами (удельная) мольная энтропия, которая не зависит от массы вещества, не перестает быть экстенсивным параметром. Наиболее характерная ошибка в этом плане связана с мольной концентрацией. Известно, что мольная концентрация не зависит от количества вещества, в связи с этим ее нередко ошибочно причисляют к интенсивным параметрам. На самом деле мольная концентрация является удельной производной от количества молей компонента в фазе. То есть по своей сути *мольная концентрация* обладает свойствами **экстенсивного** термодинамического параметра.

Системы могут иметь определенные границы, отделяющие их от внешней среды. Различают гомогенные и гетерогенные системы. Система является **гомогенной**, если каждый параметр во всех ее частях имеет одно и то же значение или непрерывно меняется от точки к точке. Примером гомогенной системы может служить монокристалл какого-либо вещества, ненасыщенный раствор, пар. Гомогенную часть системы, отде-

ленную от других ее частей видимой поверхностью раздела, иногда называют **фазой**. Системы, состоящие из нескольких фаз, называют гетерогенными.

Для уточнения понятия фазы рассмотрим **уравнение состояния фазы**. Оно введено Гиббсом [2] и связывает значения параметров, характеризующих ее состояние. Если в качестве параметров выбрать температуру T , давление P и число молей n_i i -го компонента, то при отсутствии других полей (электрических, магнитных и т.д.) уравнение состояния фазы можно записать

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} \cdot dn_i \quad (1.1)$$

где G – энергия Гиббса, S – энтропия и V – объем фазы, n_i – число молей i -го компонента, k – число компонентов. Индекс $n_i \neq n_j$ означает постоянство молей j -х компонентов, кроме i -го компонента.

Производные от G по координатам определяют: энтропию $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i}$, объем $V = -\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i}$ и химический потенциал i -го компонента $\mu_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}}$,

где нижние индексы при частных производных обозначают постоянство соответствующих переменных. Согласно первому закону термодинамики, внутренняя энергия U изменяется за счет поглощения или выделения теплоты δQ и совершения работы

$$dU = \delta Q - \delta A + \sum_i^k \mu_i \cdot dn_i \quad (1.2)$$

Совершаемая работа связана с работой расширения $\delta A_{расш}$ и изменением масс компонентов (чисел молей dn_i). Учитывая, что для равновесного процесса $\delta A_{расш} = PdV$ и $\delta Q = TdS$ (2-й закон термодинамики), получаем уравнение состояния фазы, записанное в координатах S , V и n_i

$$dU = TdS - PdV + \sum_i^k \mu_i \cdot dn_i \quad (1.3)$$

Комбинируя соотношение (1.3) и дифференциалы функций энтальпии ($dH = dU + d(PV)$), энергий Гельмгольца ($dF = dU - d(TS)$) и Гиббса ($dG = dF + d(PV)$), нетрудно получить и другие эквивалентные уравнения состояния фазы

$$dH = TdS + VdP + \sum_i^k \mu_i \cdot dn_i \quad (1.4)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i^k \mu_i \cdot dn_i \quad (1.5)$$

и, наконец, выражение (1.1)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} \cdot dn_i$$

Выбор уравнений для описания состояния фазы, то есть для определения ее положения в пространстве состояний зависит от особенностей исследования процесса. Часто в качестве параметров состояния удобно использовать величины, поддающиеся непосредственному измерению. Если же за параметры состояния приняты температура (T), давление (P) и число молей компонент (n_i), то используется уравнение (1.1).

Уравнение состояния фазы можно записать и в виде

$$-VdP + SdT + \sum_i^k n_i \cdot d\mu_i = 0, \quad (1.6)$$

которое называется уравнением Гиббса – Дюгема.

Выведем уравнение (1.6). Внутренняя энергия U , так же, как и энтальпия, энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , является линейной однородной функцией^{*)} соответствующих экстенсивных величин

$$U = f(S, V, n_i) \quad (1.7)$$

Применяя теорему Эйлера об однородных функциях

$$l \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_k) = \sum_{i=1}^k \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot x_i \quad (1.8)$$

и используя фундаментальное уравнение (1.3)

$$dU = TdS - PdV + \sum_i^k \mu_i \cdot dn_i$$

для оценки термодинамических свойств

^{*)} **Однородными** функциями порядка l называют такие функции, которые при увеличении значений аргументов $x, y, z \dots$ в одно и то же число k раз увеличиваются в k^l раз: $f(kx, ky, kz, \dots) = k^l \cdot f(x, y, z, \dots)$. При $l = 1$ однородная функция $f(x, y, z, \dots)$ имеет первый порядок.

$$T = \left(-\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \quad (1.9)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \quad (1.10)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}, \quad (1.11)$$

нетрудно получить для $l = 1$

$$U \cdot l = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \cdot S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \cdot V + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \cdot n_i = T \cdot S - P \cdot V + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i \quad (1.12)$$

Дифференцируя уравнение (1.12) и учитывая выражение (1.3), получаем соотношение (1.6). Оно описывает состояние фазы, когда в качестве измеряемых параметров выбраны температура T , давление P и химические потенциалы μ_i i -х компонентов. Вместо числа молей n_i можно использовать мольные доли

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

В этом случае величины G, U, H, F, S, V относят к одному молю фазы и называют средними мольными величинами, а в уравнениях (1.1) – (1.6) вместо n_i и dn_i записывают x_i и dx_i , соответственно.

Фазу определяют иногда как гомогенную часть гетерогенной системы, отделенную поверхностью раздела. Такое определение является неточным, поскольку не отвечает на вопрос, принадлежат различные части гетерогенной системы к одной или разным фазам. Каждая фаза отличается от других своим строением и видом зависимости свойств от параметров состояния, то есть имеет собственное уравнение типа (1.1). Исходя из этого, **фазу можно определить как совокупность частей системы, свойства которых описываются одним уравнением состояния**. Такое определение подчеркивает, что свойства фазы оказываются однородными функциями координат состояния и, в частности, однородными функциями состава. Например, кристаллы бинарного соединения $A_{1-x}B_x$ состава x_1, x_2, x_3 , находящиеся в равновесии со своим паром в отдельных замкнутых сосудах при температуре T , можно рассматривать как одну фазу [2,3].

Отметим некоторые особенности понятия «фаза». Во-первых, следует отличать фазы **существующие** и **сосуществующие**. Свойства (энергии Гиббса G , энтальпия и т.д.) фаз существующих, например, растворов разных концентраций одного и того же вещества, оказываются непрерывной функцией состава. Напротив, свойства сосуще-

ствующих фаз, то есть находящихся в равновесии с другими фазами, во всех частях окажутся одинаковыми. Вторая особенность связана с определением «фазы» как гомогенной части гетерогенной системы. Неточность такого определения заключается в том, что оно не отвечает на вопрос, принадлежат ли различные части гетерогенной системы одной или разным фазам. В-третьих, понятие «фаза» шире, чем понятие «агрегатного состояния» (газ, твердое, жидкость). Наконец, четвертая особенность понятия «фаза» связана с ответом на вопрос, какова минимальная совокупность частиц, которая может быть описана одним уравнением состояния типа (1.2). С точки зрения молекулярно-кинетической теории эта совокупность должна быть такой, чтобы распределение частиц по энергии подчинялось нормальному закону распределения. Оценки показывают, что число частиц должно составлять не менее нескольких десятков. Свойства такой фазы будут искажены под влиянием сил поверхностного натяжения и вкладом поверхностной энергии в общую энергию системы [4].

Фазовые реакции – процессы в системе, при которых интенсивные параметры (температура, давление и состав фаз) остаются постоянными, но количества одних фаз увеличиваются за счет других фаз. Общее количество каждого компонента при этом сохраняется. Фазовые реакции обратимы и протекают в невариантных эвтектических и перитектических точках.

Важное значение для учения о фазовых превращениях имеет понятие компонента. **Компонент** в химическом смысле – минимальный набор частиц, образующих термодинамическую систему и с помощью которого можно описать ее химический состав. Этот набор должен удовлетворять следующим требованиям [5]: а) независимость количества одних частиц от количеств других частиц; б) полнота описания концентрационной зависимости свойств системы; в) сохранение условий электронейтральности и материального баланса системы. В зависимости от числа компонентов различают однокомпонентные, двухкомпонентные (двойные, бинарные), трехкомпонентные (тройные) и многокомпонентные системы. Числом **независимых компонентов k** в термодинамическом смысле называют разность между числом наборов различных частиц и числом независимых уравнений связи между ними. Например, система «твердый хлористый аммоний – пар» образована тремя наборами частиц: $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{тв}}$, $\text{NH}_3_{\text{пар}}$ и $\text{HCl}_{\text{пар}}$. Между ними имеется одно независимое уравнение связи: $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{тв}}$, $\text{NH}_3_{\text{пар}}$ и $\text{HCl}_{\text{пар}}$. Поэтому система может рассматриваться как двухкомпонентная.

Выбор компонентов термодинамической системы является относительно произвольным. Одну и ту же термодинамическую систему можно описать наборами различ-

ных компонентов. При этом каждый из них должен удовлетворять вышеперечисленным требованиям. Согласно Гиббсу, каждый химический компонент термодинамической системы должен описываться собственным **химическим потенциалом**.

1.2. Условия равновесия фаз

Условия равновесия фаз исследованы Гиббсом и формально связаны с отысканием экстремумов функций U, H, F, G [5,6,7].

Если для r -фазной k -компонентной системы выбрать в качестве координат состояния S, V, n_i , то состояние r -й фазы будет описываться уравнением

$$dU^{(r)} = T^{(r)}dS^{(r)} - P^{(r)}dV^{(r)} + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i^{(r)}$$

Согласно общему условию равновесия, $dU = 0$ с дополнительными ограничениями: $\sum_{i=1}^r \Delta V = 0$, $\sum_{i=1}^r dS = 0$ и $\sum_{i=1}^r dn_i = 0$. Экстремуму (минимуму) функций U отвечают условия:

$$T^1 = T^2 = \dots = T^r \quad (1.13)$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^r \quad (1.14)$$

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^r, \quad (1.15)$$

где $i = 1, 2, 3, \dots$. Эти уравнения представляют условия равновесия r -фазной k -компонентной системы.

Выражение (1.13) содержит условия термического равновесия, то есть означает отсутствие передачи тепла между отдельными частями фазы. Уравнение (1.14) выражает условие механического, а условия (1.15) – химического равновесия, то есть отсутствие движущих сил для передачи массы dn_i . Условия равновесия (1.13) – (1.15) выполняются для закрытых систем, в которых не протекают химические реакции.

В случае систем, где протекают химические реакции, например, $\nu_1 A + \nu_2 B = \nu_3 C + \nu_4 D$ (как внутри одной из фаз, так и между фазами), условия равновесия описываются соотношениями (1.13) – (1.15) совместно с уравнением

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \quad (1.16)$$

где ν_i и μ_i – стехиометрические коэффициенты и химические потенциалы i -х компонентов.

Химический потенциал μ_i является частной производной функцией энергии Гиббса G , Гельмгольца G , энтальпии H , внутренней энергии по массе i -го компонента

при постоянстве соответствующих переменных, например,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{i \neq j}}, \quad (1.17)$$

где индекс $n_{i \neq j}$ означает постоянство масс j -х компонентов.

1.3. Правило фаз

Рассмотрим k -компонентную систему, находящуюся в термодинамическом равновесии и состоящую из r фаз. В соответствии с эквивалентными уравнениями (1.1), (1.3) – (1.6) состояние фазы однозначно определяется $2 + k$ независимыми параметрами: $T + P + n_i + \dots + n_k$ в уравнении (1.1); $S + V + n_i + \dots + n_k$ в уравнении (1.3); $S + P + n_i + \dots + n_k$ в уравнении (1.4) и $T + V + n_i + \dots + n_k$ в уравнении (1.5). Смысл правила фаз заключается в определении числа параметров, которые можно изменять так, чтобы сохранилось исходное гетерогенное равновесие. Это число c называется **числом термодинамических степеней свободы**.

Для того чтобы вычислить число c , рассмотрим уравнение Гиббса – Дюгема (1.6)

$$-VdP + SdT + \sum_i^k n_i \cdot d\mu_i = 0,$$

которое выполняется для каждой из r фаз, участвующих в равновесии, и отвечает выбору интенсивных величин P , T и μ_i в качестве координат состояния. Поскольку эти переменные имеют одинаковое значение для всех r существующих фаз, то в k -компонентной системе, состоящей из r равновесных фаз, имеются $P + T + \mu_i + \dots + \mu_k$, то есть $2 + k$ независимых переменных. Если число фаз равно r , то имеется r независимых уравнений связи типа (1.6) между переменными. Каждое из них выражает в дифференциальной форме связь между интенсивными $P + T + \mu_i$ и экстенсивными параметрами $S + V + n_i + \dots + n_k$. Отсюда следует **правило фаз: число c равно числу $k + 2$ переменных минус число r уравнений связи между ними**. Таким образом, число термодинамических степеней свободы c составляет

$$c = k + 2 - r, \quad (1.18)$$

то есть в равновесной системе число **термодинамических степеней свободы** равно числу компонентов k плюс два^{*)} и минус число фаз r .

^{*)} Цифра 2 в уравнении (1.3) отвечает отсутствию действия других внешних полей, кроме теплового и барического. В поле внешних сил число степеней свободы возрастает на число независимых внешних сил.

Как отмечалось, числом компонентов k называют те виды частиц, из которых построена система. Выбор компонентов, например, совокупности атомов химического элемента, определяется соображениями удобства и не зависит от каких-либо теоретических представлений о химическом строении. Вопрос о числе компонентов следует считать решением, когда состав каждой фазы можно выразить через концентрации выбранных компонентов.

Согласно правилу фаз, появление нового компонента увеличивает число степеней свободы на единицу, а образование новой фазы уменьшает число c на единицу. Если на интенсивные параметры состояния (не зависящие от массы вещества) – температуру, давление, состав фаз или химические потенциалы компонентов – наложены какие-либо ограничения, то число степеней свободы c уменьшается. Такими ограничениями могут быть закрепление параметров системы P, T, μ или особенности явлений, происходящих в системе, например, равенство составов двух фаз в случае образования азеотропных смесей. Независимо от происхождения уравнений связи между интенсивными параметрами правило фаз можно записать в виде

$$c = k + 2 - r - \alpha, \quad (1.19)$$

где α – число независимых (не вытекающих одно из другого) уравнений связи между интенсивными параметрами P, T, x (или μ_i); k – число компонентов.

Термин «число термодинамических степеней свободы» (или число степеней свободы) часто заменяют кратким термином **термодинамическая вариантность** (или просто **вариантность**). Системы, в которых число степеней свободы равно единице, называются **моновариантными**, системы с двумя степенями свободы – **бивариантными** и т.д. Если число степеней свободы равно нулю, то систему называют **нонвариантной**.

1.4. Аналитическое описание двухфазных равновесий в одно- и двухкомпонентных системах [5,6,7]

В однокомпонентной системе $i = k = 1$; $dn_i = 0$ и поэтому уравнение фазы (1.1) имеет вид

$$dG = -SdT + VdP, \quad \text{то есть} \quad G = f(P, T), \quad (1.20)$$

где G, S, V – мольные величины. Состав фаз не является независимым параметром системы. Однако это не означает, что молекулярный состав сосуществующих фаз одинаков. Например, пар над жидким селеном состоит из частиц Se_n , где $n = 1-8$.

Равновесию двух фаз в **однокомпонентной системе** $dG = 0$ в трехмерном про-

пространстве $G-P-T$ отвечает пересечение G -поверхностей соответствующих фаз. Линия их пересечения описывается уравнением

$$V^{1.2}dP = S^{1.2}dT, \quad (1.21)$$

где $V^{1.2} = V^2 - V^1$ и $S^{1.2} = S^2 - S^1$ – разности молярных объемов и энтропии при фазовом превращении фаза (1) = фаза (2). Выражение (1.21) следует из условия $dG^{(1)} = dG^{(2)}$ и соответствующих уравнений состояния (1.20) для фаз (1) и (2).

В двухкомпонентной системе в уравнении фазы (1.20) к переменным P и T добавляется состав x , где x – молярная доля второго компонента. Таким образом, $G = G(P, T, x)$ и пространство геометрического представления оказывается четырехмерным. Оно исследуется с помощью четырех трехмерных проекций: $G-P-T$, $G-T-x$, $G-P-x$, $P-T-x$. Условия равновесия фаз можно найти по пересечению и точкам касания к соответствующим G -поверхностям.

Аналитически равновесие двух фаз в двухкомпонентной системе можно описать системой уравнений Ван-дер-Ваальса, которая выводится из уравнения (1.6) для первой (1) и второй (2) фаз.

$$V^1dT = S^1dT + x_1^1d\mu_1^1 + x_2^1d\mu_2^1 \quad (1.22)$$

$$V^2dT = S^2dT + x_1^2d\mu_1^2 + x_2^2d\mu_2^2 \quad (1.23)$$

Вычитая (1.22) из (1.23) и учитывая, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T}^1 = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T}^2, \quad (1.24)$$

вытекающие из условия равновесия (1.15) и соотношения (1.24)*)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right) = \mu_2 - \mu_1,$$

нетрудно получить

*) Выведем уравнение (1.24). Для этого проинтегрируем соотношение (1.1) для $k = 2$ при постоянных T и P . Получим $G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2$ или, переходя к молярным долям

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad x_1 + x_2 = 1, \quad G_{(мол)} = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 = (1-x_2)\mu_1 + x_2\mu_2 = \mu_1 + x_2(\mu_2 - \mu_1).$$

Дифференцируя последнее выражение, получим $\frac{\partial G}{\partial x_2} = \mu_2 - \mu_1$.

$$(V^2 - V^1)dP = (S^2 - S^1)dT + (x^2 - x^1)d\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T}^1 \quad (1.25)$$

Дифференциал $d\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T}$ можно отнести как к первой, так и ко второй фазам.

Поскольку энергия Гиббса для каждой фазы имеет свой вид функциональной зависимости от параметров состояния, то $dx^{(1)} \neq dx^{(2)}$. Из формулы (1.25) следует, что равновесие фаз (1) и (2) в двухкомпонентной системе может быть описано с помощью двух независимых уравнений Ван-дер-Ваальса

$$\left. \begin{aligned} V^{(1,2)}dP &= S^{(1,2)}dT + \varphi^{(1,2)}dx^{(1)} \\ V^{(1,2)}dP &= S^{(1,2)}dT + \varphi^{(1,2)}dx^{(2)} \end{aligned} \right\}, \quad (1.26)$$

где $V^{(1,2)} = V^{(2)} - V^{(1)}$, $S^{(1,2)} = S^{(2)} - S^{(1)}$, а $V^{(1)}$, $V^{(2)}$, $S^{(1)}$, $S^{(2)}$ – мольные величины.

Каждое из сопряженных уравнений (1.26) в координатах P – T – x описывает поверхность. Таким образом, линии двухфазного равновесия в однокомпонентной системе в двухкомпонентной системе превращаются в пару сопряженных поверхностей. Множитель при дифференциале мольной доли в уравнении (1.26)

$$\varphi^{(1,2)} = (x^{(2)} - x^{(1)})\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{P,T} \quad (1.27)$$

характеризует влияние изменения состава на энергию Гиббса и химический потенциал компонентов. Для термодинамически устойчивых фаз

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{P,T} > 0, \quad (1.28)$$

что соответствует росту химического потенциала компонента [6] с увеличением его концентрации

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right)_{P,T} > 0 \quad (1.29)$$

1.4.1. Законы Коновалова

Взаимосвязь между составом, давлением и температурой двух фаз, находящихся в равновесии, описывается законами Коновалова. Рассмотрим, например, особенности двухкомпонентной двухфазной системы, состоящей из жидкой фазы (L) и пара (V). Так как

$$S^{LV} = \frac{Q^{LV}}{T}, \quad (1.30)$$

где Q^{LV} – мольная теплота испарения, то из уравнения Ван-дер-Ваальса (1.26) нетрудно получить, что

$$\left(\frac{dP}{dx^L} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{P,T}^L \frac{x^V - x^L}{V^{LV}} \quad (1.31)$$

$$\left(\frac{dT}{dx^L} \right)_P = T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{P,T}^L \frac{x^V - x^L}{Q^{LV}} \quad (1.32)$$

Аналогичные соотношения можно записать и для равновесия твердая фаза – пар. Испарение сопровождается увеличением объема $V^{LV} > 0$ и требует затраты тепла $Q^{LV} > 0$, а согласно условию устойчивости равновесия $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right) > 0$.

Поэтому знак производной в (1.31) и (1.32) определяется знаком разности $(x^V - x^L)$:

$$\left(\frac{dP}{dx^L} \right)_T \gtrless 0, \text{ если } x^V \gtrless x^L \quad (1.33)$$

$$\left(\frac{dT}{dx^L} \right)_P \gtrless 0, \text{ если } x^V \gtrless x^L \quad (1.34)$$

Неравенства (1.33) и (1.34) выражают сущность первого закона Коновалова.

Первый закон Коновалова

Пар относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к системе вызывает повышение общего давления пара (при фиксированной температуре) или понижение температуры кипения (при фиксированном давлении).

При значительных положительных или отрицательных отклонениях свойств фаз от идеальных в двухкомпонентной системе могут наблюдаться экстремумы давления и температуры. Условия экстремума запишется в виде

$$\left(\frac{dP}{dx^L} \right)_T = 0 \quad (1.35)$$

$$\left(\frac{dT}{dx^L}\right)_P = 0 \quad (1.36)$$

Так как производная $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) > 0$ (1.28) положительна, а V^{LV} и Q^{LV} по своему физи-

ческому смыслу не могут быть бесконечно большими величинами, то из уравнений (1.31), (1.32), (1.35) и (1.36) следует

$$x^L = x^V, \quad (1.37)$$

Второй закон Коновалова

Если давление и температура сосуществующих бинарных фаз имеют экстремумы (максимум или минимум), то фазы имеют одинаковые составы.

Смеси, кипящие (сублимирующиеся) без изменения состава, называют **азеотропными** или **азеотропы**. Одновременное осуществление условий равенства числителей и знаменателей в соотношениях (1.31) и (1.32) маловероятно, поэтому равенство (1.37) можно рассматривать как достаточное условие экстремума давления и температуры. Кроме того, в соответствии с выражениями (1.31) и (1.32) давление и температура имеют экстремумы совместно. Однако если давление имеет минимум, то температура – максимум, и наоборот. Это обстоятельство имеет важный смысл при анализе трехмерных P – T – x диаграмм.

1.4.2. Законы Вревского

Для описания зависимости состава пара от температуры следует отметить **законы Вревского**. Первый закон характеризует зависимость состава пара конденсированной фазы (твердого или жидкого раствора) от соотношения теплот испарения компонентов и формулируется следующим образом.

Первый закон Вревского

При повышении температуры конденсированной фазы в равновесном паре повышается относительное содержание того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого больше.

Второй закон Вревского характеризует влияние давления и температуры на состав азеотропных смесей. Он формулируется следующим образом.

Второй закон Вревского

В азеотропных смесях с минимумом температуры кипения (максимумом давления пара) при повышении температуры возрастает относительное содержание компонента с большей парциальной молярной теплотой испарения, а в азеотроп-

ной смеси с максимумом температуры кипения (минимумом давления пара) при повышении температуры возрастает относительное содержание компонента с меньшей парциальной молярной теплотой испарения.

Например, содержание спирта в азеотропной смеси вода + этиловый спирт изменяется от 99,6% при 34,2 °С до 95,6% при 100 °С, поскольку парциальная теплота испарения воды из смеси больше, чем спирта.

Третий закон Вревского также характеризует влияние температуры и давления на состав пара в системах, в которых имеются азеотропы.

Третий закон Вревского

При изменении температуры или давления в системе с максимумом на кривой, представляющей зависимость давления от состава раствора (смеси), состав пара и состав азеотропа смещаются в одном направлении.

Если кривая давления пара имеет минимум (соответственно, кривая температур кипения – максимум), то составы пара и азеотропной смеси изменяются в противоположных направлениях. Законы Коновалова и Вревского наиболее наглядно проявляются при графическом представлении равновесий: взаимное положение линий солидуса, ликвидуса, пара должно подчиняться этим законам.

1.5. Аналитическое описание трехфазных равновесий в двухкомпонентной системе

Равновесие трех фаз в однокомпонентной системе в соответствии с правилом фаз (1.18) в координатах P – T представлено точкой. В двухкомпонентной системе равновесие трех фаз можно представить как совокупность двухфазных систем, имеющих общую фазу. Взаимосвязь температуры, давления и состава трех равновесных фаз (при отсутствии или постоянстве внешних полей) описывается комбинацией уравнений Ван-дер-Ваальса (1.26) в переменных P , T и состава x одной из общих фаз, например, фазы (1)

$$\left. \begin{aligned} V^{(1,2)} dP &= S^{(1,2)} dT + \varphi^{(1,2)} dx^{(1)} \\ V^{(1,3)} dP &= S^{(1,3)} dT + \varphi^{(1,3)} dx^{(1)}, \end{aligned} \right\} \quad (1.38)$$

где для величин V , S , φ , относящихся к фазам (1), (2), (3), использованы те же обозначения, что и в выражениях (1.26) – (1.27).

Соотношения (1.38) нетрудно представить в виде уравнения

$$(V^{1,2} + V^{1,3}) dP = (S^{1,2} + S^{1,3}) dT + (\varphi^{1,2} + \varphi^{1,3}) dx^{(1)}, \quad (1.39)$$

которое является дифференциальным уравнением особой трехфазной поверхности. Чтобы рассмотреть ее геометрические особенности, решим в общем виде систему уравнений (1.38), линейных относительно дифференциалов переменных P , T , x . Исключая соответствующие дифференциалы, нетрудно получить

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_x = \frac{\begin{vmatrix} \varphi^{1.2} & S^{1.2} \\ \varphi^{1.3} & S^{1.3} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varphi^{1.2} & V^{1.2} \\ \varphi^{1.3} & V^{1.3} \end{vmatrix}} \quad (1.40)$$

$$\left(\frac{dP}{dx^{(1)}}\right)_T = \frac{\begin{vmatrix} \varphi^{1.2} & S^{1.2} \\ \varphi^{1.3} & S^{1.3} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} V^{1.2} & S^{1.2} \\ V^{1.3} & S^{1.3} \end{vmatrix}} \quad (1.41)$$

$$\left(\frac{dT}{dx^{(1)}}\right)_P = \frac{\begin{vmatrix} V^{1.2} & \varphi^{1.2} \\ V^{1.3} & \varphi^{1.3} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} V^{1.2} & S^{1.2} \\ V^{1.3} & S^{1.3} \end{vmatrix}} \quad (1.42)$$

Уравнение (1.40) характеризует влияние температуры на давление, отвечающее сосуществованию трех фаз. В уравнение (1.40) не входит дифференциал состава dx , и вид его не зависит от выбора общей фазы. Поэтому главная особенность трехфазной поверхности (иногда ее называют «**трехфазным листом**») заключается в такой ее ориентации в пространстве P – T – x , что на плоскость P – T она всегда проектируется в виде одной линии. Естественно, что этот вывод совпадает с правилом фаз (1.18): $c = 2 + 2 - 3 = 1$.

Каждое из дифференциальных соотношений (1.41) и (1.42) геометрически представляются в виде трех линий, которые описывают влияние изменения мольной доли компонента в первой фазе на давление (1.41) и температуру (1.42) сосуществования фаз. Так как вид уравнений (1.41) и (1.43) зависит от выбора общей фазы – $x^{(1)}$, $x^{(2)}$ или $x^{(3)}$ под знаком дифференциала в соотношениях (1.38), то каждая фаза, участвующая в трехфазном равновесии, будет представлена своим уравнением типа (1.41) или (1.42). Соответственно в P – T – x пространстве можно наблюдать три отдельные линии. Однако все они находятся в одной трехфазной поверхности (листе). Таким образом, на P – x и T – x плоскости трехфазная поверхность проектируется в виде трех линий.

Уравнения, описывающие фазовые равновесия, в принципе, позволяют построить различные линии и поверхности P – T – x диаграммы бинарной системы, если известны необходимые термодинамические функции. Практически ввиду отсутствия таких данных может решаться обратная задача, а именно, фазовая диаграмма строится экспериментально, а из полученных данных рассчитываются необходимые термодинамические свойства фаз. Однако наиболее перспективным следует считать метод, позволяющий получить взаимосогласованные термодинамические свойства и диаграмму состояний. В этом случае избыточную энергию Гиббса представляют в виде некоторого полинома, коэффициенты которого находят из условия минимума стандартных отклонений расчетных и экспериментальных данных [8]. Используя найденный полином, можно рассчитать недостающие термодинамические свойства фаз и участки фазовых диаграмм.

2. P – T – x ДИАГРАММА ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ, НЕ ОБРАЗУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ И С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОЙ (S), ЖИДКОЙ (L) ФАЗАХ И ПАРЕ (V)

2.1. P – T диаграмма состояния однокомпонентной системы

В однокомпонентной системе уравнение состояния фазы в расчете на один моль имеет вид

$$dG = -SdT + VdP, \quad (2.1)$$

то есть $G = G(P, T)$, и геометрически состояние системы описывается с помощью трехмерной G – P – T диаграммы. Так как для однокомпонентной системы химический потенциал и мольная энергия Гиббса совпадают и одинаковы во всех сосуществующих фазах, то для определения состояния такой системы достаточно двух параметров P и T . Значения этих параметров откладывают по осям ортогональной системы координат и получают плоскую P – T диаграмму состояния однокомпонентной системы.

Основные элементы P – T диаграммы (рис. 2.1):

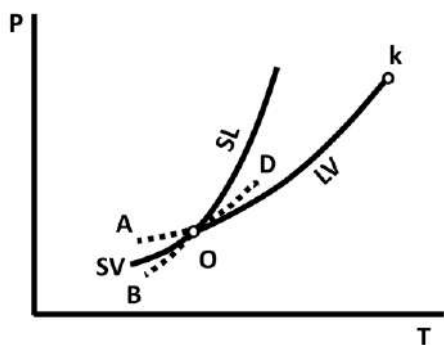


Рис. 2.1. P – T диаграмма однокомпонентной системы

- 1) моновариантные линии двухфазного равновесия SL (плавления), LV (испарения), SV (сублимации), которые описываются уравнением (1.21);
- 2) нонвариантная точка O ;
- 3) критическая нонвариантная точка K ;
- 4) поля существования твердой (S), жидкой (L) фаз и пара (V).

Так как $S^{1.2} = \frac{H^{1.2}}{T}$, где $H^{1.2}$ – мольная энтальпия фазового превращения, то выражение (1.21) превращается в

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H^{1.2}}{T \cdot V^{1.2}} \quad (2.2)$$

Наклон двухфазных линий SV , SL и LV , то есть знак и величина производной $\frac{dP}{dT}$ в выражениях (1.21) и (2.43) определяются соотношением объемов равновесных фаз, поскольку изменения энтропий и энтальпий сублимации (S^{SV} , H^{SV}), плавления (S^{SL} , H^{SL}), и испарения (S^{LV} , H^{LV}) положительны. Линия сублимации (возгонки) SV начинается в точке, где $P = 0$, заканчивается в нонвариантной точке O и имеет положительный наклон $\frac{dP}{dT} > 0$, так как мольный объем пара значительно превосходит мольный объем твердой фазы ($SV > 0$).

Линия испарения LV начинается в нонвариантной точке O и заканчивается в критической точке K , где фазы L и V оказываются идентичными. Наклон линий LV также положителен, поскольку $H^{LV} > 0$ и $V^{LV} > 0$. Мольную теплоту сублимации H^{SV} можно представить как сумму теплот плавления (H^{SL}) и испарения (H^{LV}). Изменения объема при испарении и сублимации примерно одинаковы. Таким образом, угловой коэффициент линии сублимации больше, чем угловой коэффициент линии испарения

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)^{SV} > \left(\frac{dP}{dT}\right)^{LV},$$

то есть при сопоставимых температурах кривые возгонки идут круче, чем кривые испарения.

Линия плавления SL начинается в нонвариантной точке O . Так как различие свойств твердой S и жидкой L фаз невелико, то критическая точка кривой плавления SL неизвестна. В соответствии с уравнением (1.21) линия SL описывает зависимость температуры плавления от внешнего давления. Переход вещества из твердого в жидкое

состояние требует затраты теплоты: $H^{SL} > 0$ и $S^{SL} > 0$. Поэтому характер зависимости температуры плавления от давления определяется соотношением молярных объемов $V^{SL} = V^L - V^S$. Для подавляющего большинства веществ такой переход сопровождается увеличением объема: $V^{SL} > 0$, так что $\left(\frac{dP}{dT}\right)^{SL} > 0$ и с увеличением внешнего давления температура плавления повышается. В некоторых случаях, – например, для германия, кремния, арсенида галлия, чугуна, воды, галлия, висмута – молярный объем жидкой фазы меньше, чем твердой: $V^L - V^S = V^{SL} < 0$ и с повышением внешнего давления температура плавления таких веществ уменьшается. Так как изменение объема при превращении конденсированных фаз существенно меньше, чем при сублимации или испарении, то угловой коэффициент линии SL существенно больше, чем угловой коэффициент линий SV и LV

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)^{SL} \gg \left(\frac{dP}{dT}\right)^{SV} > \left(\frac{dP}{dT}\right)^{LV}$$

Моновариантные линии двухфазных равновесий SL , SV , LV пересекаются в неинвариантной, или тройной точке O , где в равновесии существуют три фазы: $S+L+V$. Продолжения моновариантных кривых за тройную точку соответствуют метастабильным равновесиям и показаны на рис. 2.1 пунктиром. Линия AO определяет давление пара над переохлажденной жидкостью, линия OD – давление пара над перегретой твердой фазой, линия BO соответствует переохлажденной смеси жидкость + твердая фаза. Энергия Гиббса таких систем больше равновесного значения, что приводит к самопроизвольному исчезновению метастабильной фазы. Например, давление пара над переохлажденной жидкостью больше давления пара над твердой фазой, поэтому превращение жидкости в твердую фазу происходит самопроизвольно.

Плоская P – T диаграмма определяет систему, то есть указывает характер и число фаз, существующих при выбранных величинах P и T . Однако эта диаграмма не содержит информации о свойствах фаз и об их относительных количествах. Свойства фазы – плотность (объем), энтропия, химический потенциал и т.д. – являются функцией давления и температуры. Их можно рассчитать, если известно уравнение состояния фазы и P – T диаграмма. Другой путь заключается в экспериментальном определении свойств фазы и соответствующих параметров состояния. Обычно используется совокупность переменных P , T , V , каждую из которых можно получить из опыта. Графическим изображением такой зависимости является объемная P , T , V диаграмма, которая рассмотрена в работе [9].

2.2. Объемная P – T – x диаграмма двухкомпонентной системы.

Идеальные системы

В ортогональных координатах P – T – x , где $x = x_2$ – мольная доля второго компонента, связанная с мольной долей первого компонента соотношением $x_1 = x_2 = 1$, равновесия фаз в двухкомпонентной системе A – B геометрически представляется объемной диаграммой. На рис. 2.2 она изображена для случая бинарной системы, не образующей химическое соединение и с неограниченной растворимостью в твердой S , жидкой L фазах и паре V . Координаты неинвариантных трехфазных точек чистых компонентов A и B отвечают условиям: $P_A^o > P_B^o$ и $T_{m,A} < T_{m,B}$. Объемная P – T – x диаграмма на рис. 2.2 состоит из плоских P – T диаграмм чистых компонентов, сдвинутых по оси составов, различных линий и поверхностей, соединяющих эти диаграммы.

При переходе от одно- к двухкомпонентной системе линии двухфазного равновесия превращаются в соответствующие пары двухфазных поверхностей, например, линии $L_A V_A$ и $L_B V_B$ – в поверхности $AELE'BL$ и $AEVE'BV$. Эти сопряженные поверхности описываются системой уравнений (1.26). Для случая идеального поведения системы A – B форма указанных пар поверхностей напоминает объемную чечевицу. Она ограничена двухфазными линиями чистых компонентов, а со стороны высоких температур – критической кривой, связывающей критические точки чистых компонентов. Фигуративные точки системы, находящиеся в объеме такой чечевицы, описывают средний состав системы, а каждой фазе отвечает точка на соответствующей поверхности. Координаты этих точек необходимы для определения количества (масс) фаз, участвующих в равновесии: например, в точке O на рис. 2.2 в равновесии участвуют фазы l' и s' , весовые качества которых m_l и m_s обратно пропорциональны длинам отрезков (правило рычага) OL' и OS' : $\frac{m_l}{m_s} = \frac{OS'}{OL'}$.

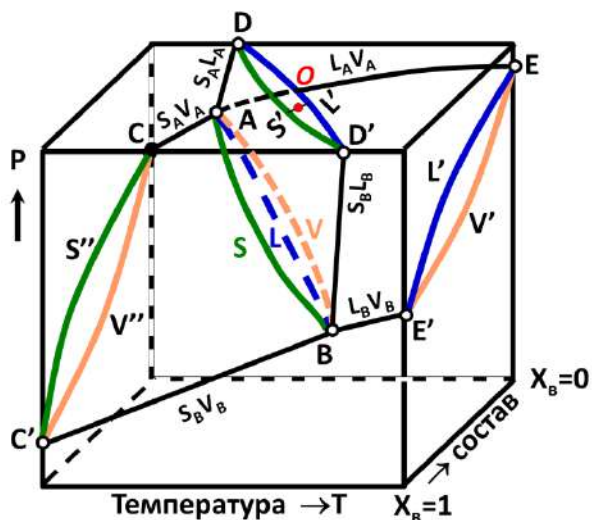


Рис. 2.2. Объемная P – T – x диаграмма двухкомпонентной системы

Фигуративные точки системы в объеме $P-T-x$, ограниченные одноименными поверхностями, представляют области устойчивости соответствующих фаз. Область твердых растворов компонентов A и B ограничена поверхностями солидуса $ASBC'S''C$ и $ADS'D'BS$; область жидкой фазы ограничена поверхностями ликвидуса $ADL'D'BL$ и $AEL''E'BD'L$; область пара ограничена поверхностями пара $AEV''E'BV$ и $AVBC'V''C$.

Фазы, участвующие в трехфазном равновесии $S + L + V$, представлены в объеме $P-T-x$ тремя линиями S , L и V , каждая из которых является пересечением соответствующих поверхностей: линия ASB – поверхностей солидуса $AdS'D'BSA$ и $ASBC'S''C$; линия ALB – поверхностей ликвидуса $ADL'D'BL$ и $AEL''E'BL$; линия AVB – поверхностей пара $AVBC'V''C$ и $AEV''E'BV$. Указанные линии соединяют невариантные трехфазные точки чистых компонентов и расположены в одной трехфазной поверхности, имеющей форму листа или лезвия. Этот лист в пространстве $P-T-x$ ориентирован таким образом, что на координатную плоскость $P-T$ он проектируется в виде одной, а на плоскости $T-x$ и $P-x$ – в виде трех линий. В виду сложности объемных $P-T-x$ диаграмм пользуются их $P-T$ -, $T-x$ - и $P-x$ -проекции.

2.3. $P-T$ -, $T-x$ - и $P-x$ -проекции

На $P-T$ -проекции (рис. 2.3) объемной $P-T-x$ диаграммы двухкомпонентной системы $A-B$, не образующей химическое соединение и с неограниченной идеальной растворимостью компонентов в L -, S -фазах и паре V , представлены:

- 1) координаты невариантных точек (точки A и B на рис. 2.3) чистых компонентов;
- 2) моновариантные двухфазные равновесия $S + L$, $L + V$, $S + L$ с участием чистых компонентов;
- 3) моновариантное трехфазное равновесие VLS двухкомпонентной системы (линия AB на рис. 2.3,а).

Последовательность обозначения фаз, участвующих в трехфазном равновесии, соответствует возрастающему содержанию компонента B .

Моновариантные равновесия описываются уравнением (1.21) для однокомпонентной и уравнением (1.40) для двухкомпонентной системы.

На $T-x$ -проекции (рис. 2.3,б) изображены температуры $T_{m,A}$ и $T_{m,B}$ невариантных трехфазных точек чистых компонентов. В отличие от $P-T$ - проекции на $T-x$ - проекции трехфазное равновесие $V + L + S$ представлено тремя линиями – линиями солидуса, ликвидуса и пара T_AST_B , T_ALT_B , T_AVT_B , характеризующими температурную зависимость состава фаз S , L , V , участвующих в трехфазном равновесии. Например, в трехфазном равновесии, представленном точкой E на линии AB (рис. 2.3), участвуют твердая, жидкая фазы и пар состава x_E^S , x_E^L , x_E^V , соответственно. Линии солидуса, ликвидуса и пара

описываются уравнениями типа (1.42).

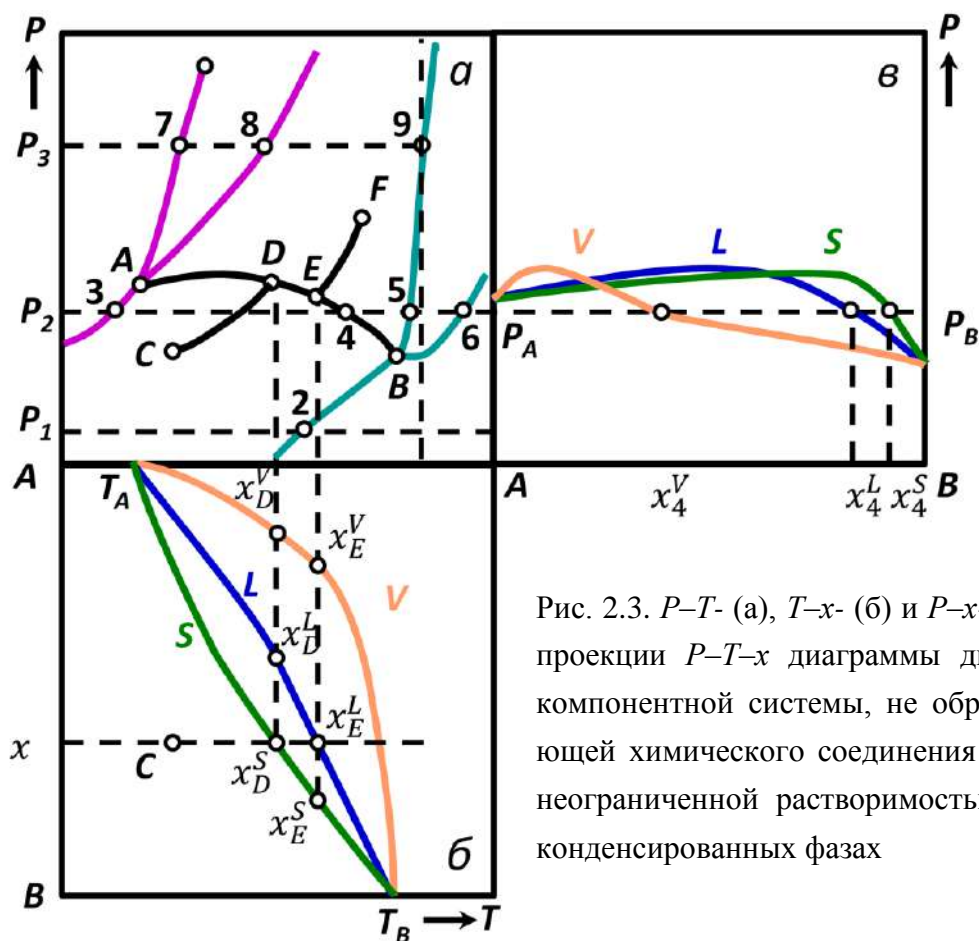


Рис. 2.3. P - T - (а), T - x - (б) и P - x - (в) проекции P - T - x диаграммы двух-компонентной системы, не образующей химического соединения и с неограниченной растворимостью в конденсированных фазах

На P - x -проекции (рис. 2.3,в) точками P_A и P_B представлено давление пара в невариантных точках чистых компонентов. Так же, как и на T - x -проекциях, трехфазное равновесие $V+L+S$ изображается тремя линиями P_AVP_B , P_ALP_B и P_ASP_B , представляющими концентрационную зависимость общего давления для трех фаз S , L и V , находящихся в равновесии. Аналитически эти линии описываются уравнениями вида (1.41).

С помощью P - T - и T - x - и P - x - проекций удобно рассмотреть процессы нагревания смеси исходного состава x_0 (точка C на рис. 2.3). При повышении температуры до точки D сохраняется двухфазная система $S + V$, температурная зависимость давления которой на рис. 2.3,а представлены линией CD . Интервал температур DE соответствует трехфазному равновесию $V+L+S$. Составы равновесных фаз изменяются: твердой фазы – по линии солидуса, жидкой – по линии ликвидуса, пара – по линии пара (рис. 2.3). Линия DE изображает температурную зависимость общего давления, отвечающего этому равновесию. При температуре точки E твердая фаза исчезает, и система оказывается двухфазной, состоящей из жидкости и пара. Давление пара над ней растет с повышением температуры вдоль линии EF .

2.4. $(T-x)_P$ и $(P-x)_T$ -сечения

Особенности объемной P – T – x диаграммы удобно анализировать с помощью ее изобарических $(T-x)_P$ - (рис. 2.4) и изотермических $(P-x)_T$ -сечений. $(T-x)_P$ -сечения при $P_1 < P_2 < P_3$ изображены на рис. 2.4 а,б,в.

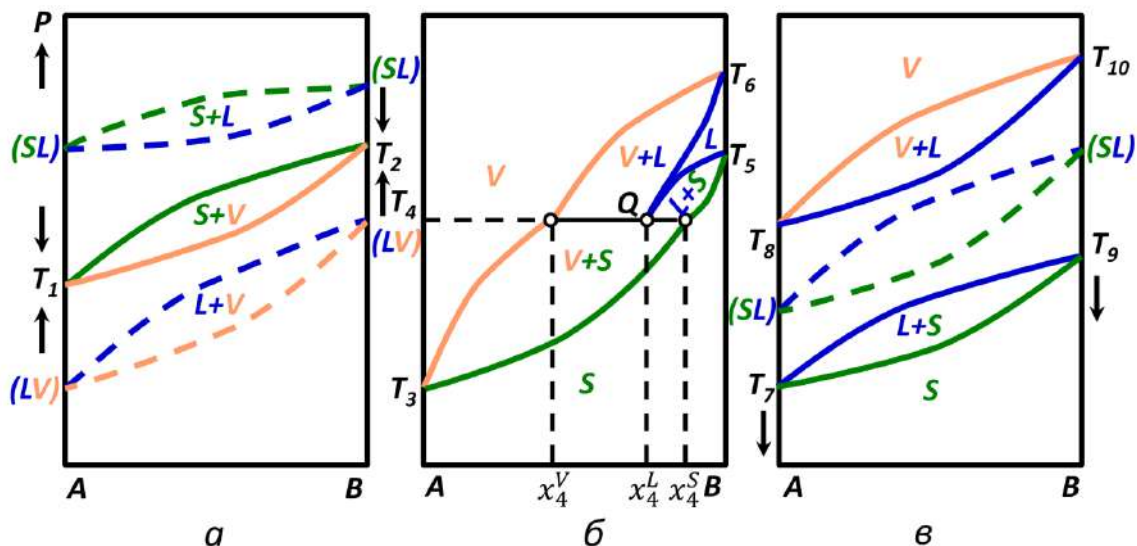


Рис. 2.4. $(T-x)_P$ -сечения P – T – x диаграммы, изображенной на рис. 2.3:

а – $P = P_1$; б – $P = P_2$; в – $P = P_3$

$(T-x)_P$ -сечение при $P_1 < P_A$ изображено на рис. 2.4,а.

Построение $(T-x)_P$ -сечения начинают с отыскания координат точек пересечения изобары и соответствующих линий на P – T -проекции. На P – T -проекции (рис. 2.3) точки пересечения изобары с линиями двухфазных равновесий $S + L$ (точки 5, 7, 9) определяют на $(T-x)_P$ -сечении температуры плавления T_5 , T_7 , T_9 : с линиями двухфазных равновесий $L + V$ (точки 6, 8); температуры кипения*) T_6 , T_8 (точки пересечения изобар с линией $L_B L_V$ на рис. 2.4,а не показаны); с линиями двухфазных равновесий $S + V$ (точки 1, 2, 3) – температуры сублимации T_1 , T_2 , T_3 .

При давлении P_1 ниже, чем давление в невариантной точке компонента A , при низких температурах устойчивой является твердая фаза, а при высоких – пар. Поля устойчивых фаз разделены двухфазной областью $S + V$. Равновесия $S + L$ и $L + V$ оказываются метастабильными и на рис. 2.4,а они обозначены пунктиром. При увеличении давления растут температуры и меняется характер стабильности невариантных равновесий. Стрелки на рис. 2.4 указывают на относительное движение двухфазных равновесий. При давлении, равном давлению в невариантной точке компонента A , тем-

*) Температура кипения отвечает равенству внешнего (поршневого) давления и давления насыщенного пара над жидкой фазой.

пературы всех трех двухфазных равновесий $S + L$, $L + V$, $S + L$ совпадают. Однако при температуре и давлении, отвечающих неинвариантной точке A стабильным является лишь одно из двухфазных равновесий. В этом случае при нагревании твердой фазы в закрытой однокомпонентной системе находиться в равновесии могут не более двух фаз одновременно.

При внешнем давлении, промежуточном между давлением пара в неинвариантных точках чистых компонентов, изобарическое сечение $P = P_2$ при $T = T_4$ (рис. 2.3) пересекает трехфазное равновесие VLS . В этом случае при построении $(T-x)_P$ -сечения, кроме координат неинвариантных точек чистых компонентов (точки пересечения изобары и двухфазных линий), необходимо определить и состав фаз, участвующих в трехфазном равновесии VLS . Эти величины (x_4^V , x_4^L , x_4^S) можно найти по пересечению изобары ($P = P_2$) и соответствующих линий на P - x -проекции. Построение $(T-x)_P$ -сечения заканчивают, соединяя линиями точки, относящиеся к одной и той же фазе: линией T_3LT_6 – точки, относящиеся к пару; линией T_3ST_5 – точки, относящиеся к твердой фазе; линиями T_1L и T_5L – точки, относящиеся к жидкой фазе. Указанные линии образуются при пересечении изобарического сечения с соответствующими поверхностями объемной P - T - x диаграммы (рис. 2.2).

Аналогичным образом строится и $(T-x)_P$ -сечение при $P = P_3$. Однако в этом случае изобара $P = P_3$ не пересекает линию трехфазного равновесия VLS . Поэтому на $(T-x)_P$ -сечении представлены лишь точки плавления и кипения чистых компонентов, а также линии двухфазного равновесия $S + L$ и $L + V$. Они образуются в результате пересечения плоскости изобары $P = P_2$ и двухфазных поверхностей $V + L$ и $S + L$ объемной P - T - x диаграммы (рис. 2.2).

$(P-x)_T$ -сечения строятся по данным P - T -, T - x -проекций так же, как и $(T-x)_P$ -сечения. Сначала по координатам пересечения изотермы и моновариантных линий P - T -проекции определяют необходимые давления. Состав же фаз, участвующих в трехфазном равновесии, определяют по координатам точек пересечения изотермы и линий ликвидуса, солидуса и пара на T - x -проекции. Наконец, линиями соединяют точки, относящиеся к одной и той же фазе. $(P-x)_T$ -сечения можно представить, если рис. 2.4 повернуть вокруг вертикальной оси на 180° и изменить порядок фаз на обратный.

2.5. Конденсированные и неконденсированные системы.

Сопоставление терминов « T - x -проекция», « T - x диаграмма», « $(T-x)_P$ -сечение», «Диаграмма плавкости»

Из сопоставления рис. 2.4,а и 2.4,б следует, что вид $(T-x)_P$ -сечения существенным

образом зависит от выбора внешнего давления. Когда изобара пересекает линию $L_A V_A$ при температуре более высокой, чем линию $S_B L_B$, то минимальная температура кипения в системе $A-B$ окажется выше максимальной температуры плавления. В этом случае система оказывается **конденсированной**, то есть пар отсутствует при всех температурах $T < T_6$.

Если внешнее давление выбрано таким, что минимальная температура кипения в системе оказывается ниже максимальной температуры плавления, то система будет **неконденсированной**. Это обстоятельство следует иметь в виду при анализе диаграммы состояния в координатах температура – состав.

Следует отметить, что вид $(T-x)_P$ -сечения не совпадает с T - x -проекцией, так как форма линий ликвидуса, солидуса и пара на $(T-x)_P$ -сечении определяется формой соответствующих двухфазных поверхностей, рассекаемых изобарическим сечением. В случае конденсированных систем при вертикальном направлении линий $S_A L_A$ и $S_B L_B$ линии ликвидуса и солидуса на $(T-x)_{P \gg P_{L_A V_A}}$ -сечении совпадают с аналогичными линиями на T - x -проекции.

В связи с рассмотренными особенностями T - x -сечений уместно обсудить результаты исследования T - x -проекций и смысл терминов [9,10]:

- 1) « T - x -проекция»;
- 2) « T - x диаграмма»;
- 3) « $(T-x)_P$ -сечение»;
- 4) «Диаграмма плавкости».

Если система исследуется, например, методом термического анализа в вакуумированных замкнутых сосудах и фазы находятся под собственным давлением пара, то экспериментальные данные соответствуют T - x -проекции. В этом случае давление и состав пара меняются, но не регистрируются.

Если система исследуется при постоянном внешнем давлении, например, атмосферном, то результаты изучения фазовых равновесий соответствуют $(T-x)_P$ -сечению. При этом следует иметь в виду возможное влияние приложенного давления на термодинамические потенциалы фаз, а следовательно, на условия их равновесия. Линии ликвидуса и солидуса на $(T-x)_P$ -сечении при $P > P_A^0$ практически совпадают с соответствующими линиями конденсированной системы.

Термины «диаграмма плавкости» и « T - x диаграмма» нельзя считать удачными, так как в этом случае неизвестны давление и состав пара, а значит, и условия равновесия фаз.

2.6. Конгруэнтные и инконгруэнтные фазы. Конгруэнтные и инконгруэнтные фазовые процессы

Конгруэнтной в общем случае называют фазу, состав которой можно получить из других равновесных фаз, смешивая их в определенных пропорциях. Например, конгруэнтной фазой является расплав L при $T = T_4$ (рис. 2.4,б). Если же состав такой, что его нельзя получить из остальных сосуществующих фаз, то фазу называют **инконгруэнтной**. Например, инконгруэнтными на рис. 2.4,б будут фаза S и пар V .

В двухкомпонентной системе, образующей химическое соединение S_{AB} (см. главу 5), конгруэнтными можно считать две фазы, имеющие одинаковый состав, например, фазы S_{AB} и V при $x^S = x^V$. Число степеней свободы c для трехфазного равновесия $S_{AB} + V + L$ в соответствии с правилом фаз (1.19) в этом случае сокращается до нуля: $c = k + 2 - r - \alpha = 2 + 2 - 3 - 1 = 0$, а химическое соединение рассматривать как **квазикомпонент**, свойства которого не будут зависеть от состава. Если в трехкомпонентной системе ($k = 3$) две двухкомпонентные конгруэнтные фазы, то соединяющий их разрез называют **квазибинарным** (см. главу 9).

В процессе изменения масс сосуществующих фаз, то есть в фазовых процессах, может образоваться или расходоваться одна фаза. Такой процесс называют **конгруэнтным**, например, $L = S + V$ (рис. 2.4,б $T = T_4$). Если же в фазовом процессе расходуется более одной фазы, то процесс называется **инконгруэнтным**. При обозначении трехфазного процесса конгруэнтная фаза, например, L , записывается в середине VLS (рис. 2.4,б). Понятия конгруэнтные или инконгруэнтные фазы и фазовые процессы важны при описании фазовых равновесий с участием химических соединений и рассматриваются в разделе 5.2.

2.7. P – T – x диаграмма двухкомпонентной системы, не образующей химическое соединение и с неограниченной растворимостью во всех фазах. Неидеальные системы

2.7.1. Двухфазные равновесия

Свойства реальных растворов отличаются от идеальных. В газовых смесях расстояние между молекулами обычно велико по сравнению с размерами молекул, поэтому силы межмолекулярного взаимодействия оказываются незначительными, и газовые смеси по своим свойствам близки к идеальным.

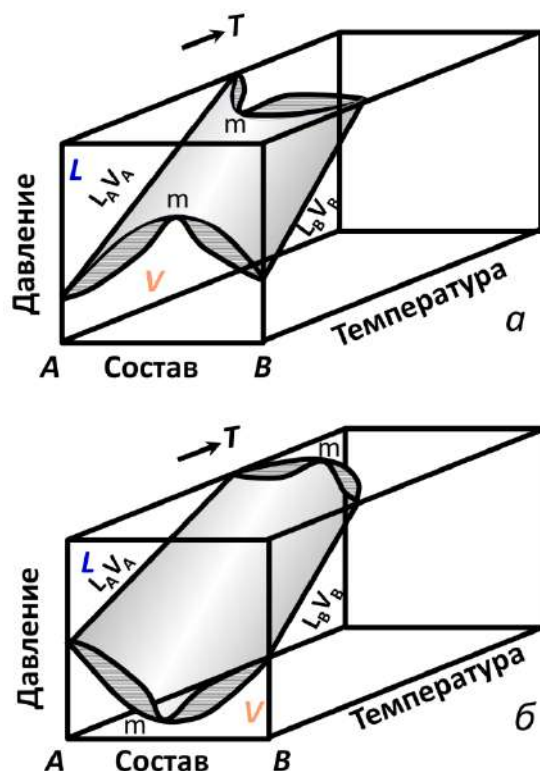


Рис. 2.5. Двухфазное равновесие $L - V$ в системах с положительными (а) и отрицательными (б) отклонениями свойств фаз от свойств идеальных растворов

Твердые и жидкие фазы характеризуются более компактным расположением и существенным межмолекулярным взаимодействием. Если взаимодействие между одноименными молекулами (атомами) преобладает над взаимодействием разноименных частиц, то в системе наблюдаются положительные отклонения от свойств идеальных смесей. В этом случае на двухфазных поверхностях могут обнаруживаться экстремумы: максимум на $(P-x)_T$ -сечениях и минимумы на $(T-x)_P$ -сечениях (рис. 2.5,а).

При отрицательных отклонениях свойств смесей от идеальных, обусловленных значительным взаимодействием разноименных частиц, на $(P-x)_T$ -сечениях двухфазных поверхностей могут наблюдаться минимумы, а на $(T-x)_P$ -сечениях – максимумы (рис. 2.5,б).

Следует отметить, что точке минимума в $(P-x)_T$ -сечении соответствует точка максимума в $(T-x)_P$ -сечении и наоборот.

Участки диаграмм на рис. 2.5 слева и справа от максимума или минимума (точка m) можно рассматривать независимо, как и диаграмму, изображенную на рис. 2.2. Относительное положение линии пара, ликвидуса и солидуса в этом случае описывается законами Коновалова: пар относительно богаче тем компонентов, добавление которого повышает общее давление пара над жидкостью.

Две непрерывные линии пара и жидкости касаются в точке максимума, где составы фаз совпадают (см. раздел 1.4.1). Отсюда следует, что в случае двухфазных процессов $S+L$ (например, при зонной плавке) и $L+V$ (дистилляции), происходящих при постоянной температуре или давлении, невозможно разделить смеси состава точки m . Системы с экстремумами на двухфазных поверхностях $L+V$, $S+L$ называются **азеотропными**, поскольку при перегонке состав их не меняется и они кипят или сублимируются при постоянной температуре. При $P = 1$ атм в системе вода–этиловый спирт наблюдается минимум (температура $78,15^{\circ}\text{C}$, $95,57$ мас.% спирта), а в системе вода–азотная кислота – максимум ($120,5^{\circ}\text{C}$, 68 мас.% кислоты) температуры кипения.

В соответствии с правилом фаз (1.19) азеотропную смесь можно рассматривать как однокомпонентную систему ($c = 2+2-2-1=1$ при $\alpha = 1$, так как $x' = x''$). Однако с изменением давления и температуры состав азеотропной смеси, как и другие свойства, также изменяется: $x = x(P, T)$. Поэтому при определенных величинах P и T экстремум двухфазного равновесия может и исчезнуть.

2.7.2. Трехфазные равновесия

Для оценки влияния положительных и отрицательных отклонений свойств фаз на форму трехфазной линии P – T -проекции P – T – x диаграммы рассмотрим случай, когда на двухфазных поверхностях SV и SL наблюдается максимум давления P^{max} (минимум температуры T^{max}), а на поверхности LV экстремум давления отсутствует. На рис. 2.6 изображены P – T -, P – x - и T – x -проекции такой P – T – x диаграммы.

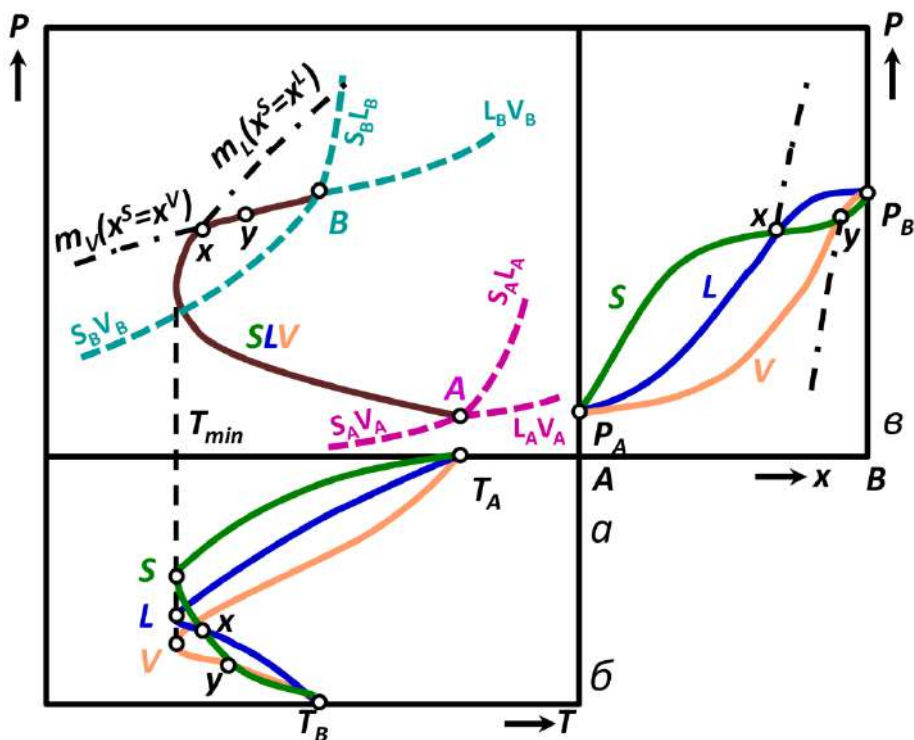


Рис. 2.6. P – T - (а), T – x - (б) и P – x -проекции (в) P – T – x диаграммы двухкомпонентной системы, не образующей химическое соединение и с экстремумами двухфазных равновесий $S+V$ и $S+L$

Как следует из P – T -проекции, давление, отвечающее трехфазному равновесию, от точки B понижается, а от точки A повышается по направлению к минимуму температуры на трехфазной линии SLV . Линия m_L ($x^S = x^L$) (рис. 2.6,а) является проекцией линии касания поверхностей солидуса и ликвидуса равновесия $S + L$ на P – T -плоскость. Эта линия соответствует минимуму температур (T^{min}) или максимуму давления P^{max} двухфазного равновесия $S + L$. Аналогичным образом линия m_V ($x^S = x^V$) является проекцией линии минимальных температур или максимальных давлений двухфазного равновесия $S + V$ на P – T плоскость. Линии m_L и m_V касаются линии трехфазного равновесия в точках x и y и описывают температурную зависимость давления для одинаковых составов двух равновесных фаз.

На T – x - и P – x -проекциях (рис. 2.6,б,в) трехфазное равновесие SLV представлено непрерывными линиями солидуса S , ликвидуса L и пара V . Из всех точек взаимного пересечения этих линий физический смысл имеют точки x ($x^S = x^L$) и y ($x^S = x^V$), которые относятся к равновесным фазам. Эти точки являются **сингулярными** (нонвариантными), если принять во внимание, что $\alpha = 1$ ($x' = x''$), в выражении правила фаз (1.19). В сингулярных точках происходит изменение порядка конгруэнтных фаз, участвующих в трехфазном равновесии. Записывая фазы в последовательности, соответствующей возрастанию мольной доли x , а конгруэнтную фазу в середине, нетрудно заметить, что в интервале $T_A x$ (рис. 2.6,б) трехфазное равновесие $L + S + V$ представляется в виде SLV , в интервале $x y$ – LSV , в интервале $y T_B$ – LVS .

На рис. 2.7,а–2.7,е изображены $(P-x)_T$ -сечения P – T – x диаграммы (рис. 2.6). Строятся они так же, как описано в разделе 2.4. При температуре $T < T_{SLV}^{min}$ устойчивой оказывается система $S + V$ с азеотропной точкой m_V . В интервале температур $T^{min} - T_y$ в $(P-x)_T$ -сечениях трехфазное равновесие появляется дважды с устойчивой областью жидкой фазы между соответствующими трехфазными линиями (рис. 2.7,б,в). Два азеотропных максимума m_L и m_V наблюдаются в интервале температур $T_x - T_y$ (рис. 2.7,г), когда изотермическое сечение пересекает линии моновариантного равновесия m_V и m_L на рис. 2.7,а.

Предельным случаем фазовых диаграмм систем с положительным отклонением свойств от простейших можно считать диаграммы систем с областями расслаивания в твердой и жидкой фазах. Отрицательные отклонения свойств фаз обусловлены преобладанием взаимодействия разноименных частиц по сравнению с одноименными частицами.

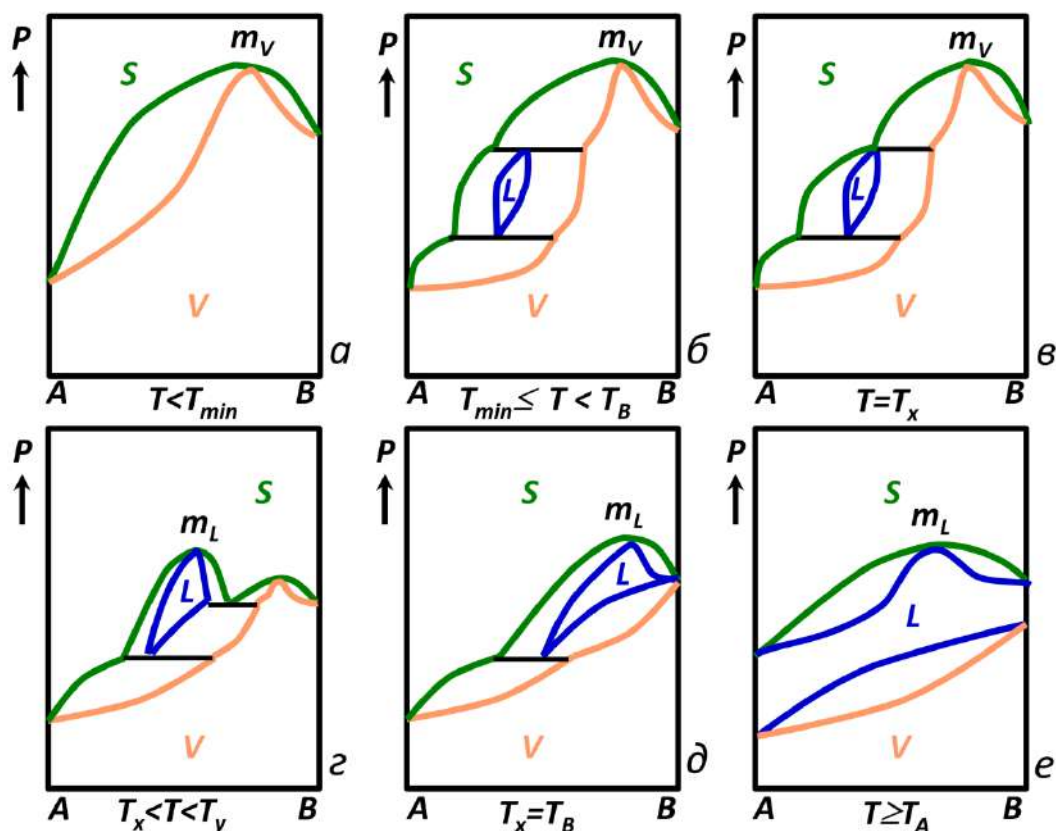


Рис. 2.7. $(P-x)_T$ -сечения $P-T-x$ диаграммы, изображенной на рис. 2.6

Предельным случаем систем с отрицательным отклонением свойств от идеальных оказываются системы, образующие химическое соединение.

2.8. Расслаивание. Эвтектические и перитектические системы

В системах с областями расслаивания конденсированных фаз возможны следующие случаи пересечения фазовых областей.

1. Область расслаивания не пересекает сопряженных областей двухфазного равновесия $S + L$, $L + V$.
2. Области расслаивания в твердой или жидкой фазах пересекают области двухфазных равновесий, не имеющих или имеющих экстремумы давления и температуры.
3. Область расслаивания в твердой фазе пересекает область трехфазного равновесия SLV .

Первый случай встречается в системах с упорядочиванием в твердых фазах, и для него характерно отсутствие трехфазных невариантных точек. Второй и третий случаи важны для определения происхождения перитектических и эвтектических точек и систем. Если область расслаивания пересекает экстремум двухфазного или трехфазного равновесия, то в системе возникают невариантные точки (в первом случае при постоянных давлении или температуре), температуры которых оказываются ниже темпера-

тур невариантных точек чистых компонентов. Такие точки и системы их содержащие называют **эвтектическими**. Если область расслаивания пересекает нисходящие и восходящие части двух- и трехфазных поверхностей или эти поверхности не содержат экстремума, то температуры возникающих невариантных точек оказываются промежуточными между температурами невариантных точек чистых компонентов. Такие точки и системы их образующие называют **перитектическими** [9,10]. Указанные определения являются общими и справедливы для характеристики трехфазных ($P = const$ или $T = const$) и четырехфазных процессов, например, плавления, испарения, сублимации и т.д.

3. P – T – x ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ, НЕ ОБРАЗУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ И С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ

Значительные положительные отклонения свойств твердых фаз от идеальных, когда энергии взаимодействия одноименных частиц превышают энергию взаимодействия разноименных G_{A-A} и $G_{B-B} \gg G_{A-B}$, приводят к ее расслаиванию и, следовательно, к появлению минимума температуры (максимума давления) двухфазного $S + L$ и трехфазного $S + L + V$ равновесия. При пересечении этого минимума с областью расслаивания $S_1 + S_2$ в системе возникает невариантная (эвтектическая) точка четырехфазного равновесия. Рассмотрим особенности P – T – x диаграммы (рис. 3.1) такой бинарной системы для случая ограниченной растворимости в твердой фазе и неограниченной растворимости в жидкой фазе (расплаве) и паре. Предположим также, что отсутствуют экстремумы давления и температуры двухфазных равновесий $S + V$ и $L + V$, а координаты тройных точек компонентов характеризуются неравенствами $T_{m,A} < T_{m,B}$, $P_A^0 > P_B^0$, то есть компонент с меньшей температурой плавления обладает большим давлением пара. Ввиду сложности объемной P – T – x диаграммы рассмотрим ее T – x -, P – T - и P – x -проекции и $(T-x)_P$ - и $(P-x)_T$ -сечения.

3.1. T – x -, P – T - и P – x -проекции

На T – x -проекции (рис. 3.1,а) P – T – x диаграммы рассматриваемой бинарной системы представлены:

1. Температуры невариантных точек T_A , T_B чистых компонентов и невариантной эвтектической точки Q четырехфазного равновесия $V + S_A + L + S_B$ двухкомпонентной системы A – B .

2. Линии солидуса, ликвидуса и пара, описывающие температурную зависимость

состава фаз, участвующих соответственно в следующих трехфазных равновесиях: линии T_AD , T_AE , T_AC – для равновесия VS_AL ; линии CC' , DD' , FF' – для равновесия VS_AS_B ; линии CT_B , ET_B , FT_B – для равновесия VLS_B .

Форма линии определяется свойствами фаз и описывается уравнениями вида (1.42). Обозначения трехфазных равновесий соответствует возрастающему содержанию второго компонента, а конгруэнтная фаза записывается в середине.

На P – T -проекции (рис. 3.1,б) двухфазные равновесия с участием чистых компонентов изображены линиями S_AV_A , S_AL_A , L_AV_A , S_BV_B , S_BL_B , L_BV_B , которые пересекаются в неинвариантных точках A и B . Твердые растворы S_A и S_B на основе компонентов A и B участвуют в четырех трехфазных равновесиях, представленных линиями VS_AS_B , S_ALS_B , $VS_AL(AQ)$, $VLS_B(QB)$, которые пересекаются в неинвариантной точке Q . Линия S_ALS_B описывает зависимость эвтектической температуры Q от внешнего давления. Линии VS_AS_B , VS_AL , VLS_B представляют температурную зависимость давления пара для соответствующих трехфазных равновесий.

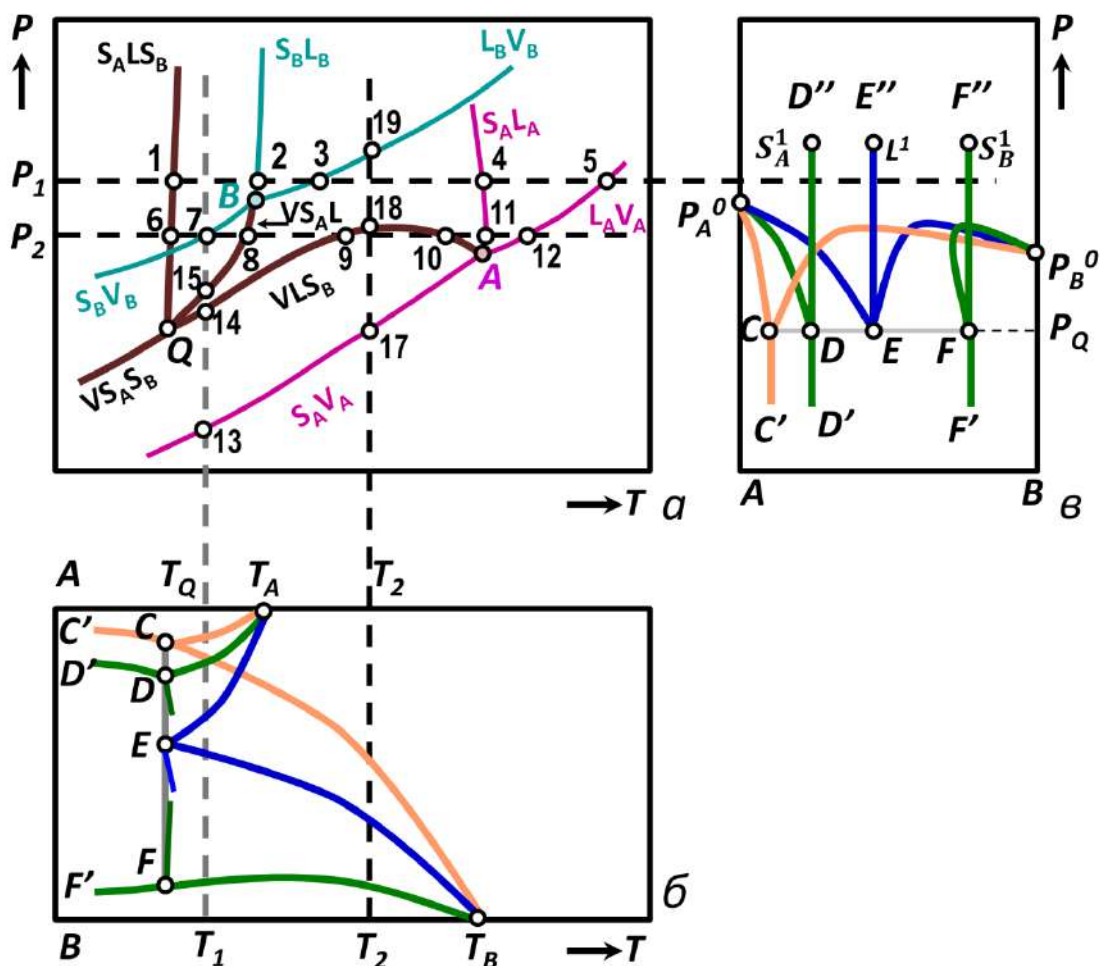


Рис. 3.1. P – T - (а), T – x - (б), P – x - (в) проекции P – T – x диаграммы двухкомпонентной системы с простой эвтектикой

На P -х-проекции (рис. 3.1,в) точками P_A^o , P_B^o , P_Q представлено давление в невариантных точках A , B и Q . Линии P_A^oC , P_A^oD , P_A^oE ; P_B^oC , P_B^oE , P_B^oF , CC' , DD' , FF' и DD'' , EE'' и FF'' описывают барическую зависимость состава фаз, участвующих в трехфазных равновесиях VS_AL , VLS_B , VS_AS_B и S_ALS_B , соответственно. Фазы, находящиеся в равновесии, описываются восходящими или нисходящими участками этих линий, поэтому кажущееся пересечение несопряженных линий, например, P_B^oE и P_B^oC физического смысла не имеет.

3.2. $(T-x)_P$ - и $(P-x)_T$ -сечения

Температуру или давление для построения $(T-x)_P$ - и $(P-x)_T$ -сечений определяют по координатам точек пересечений изобары или изотермы с линиями на P - T -проекции (рис. 3.8,б). Составы же фаз, участвующих в трехфазных равновесиях, находят по пересечению изобар и изотерм с соответствующими линиями на P -х- ($(T-x)_P$)-сечениях или T -х ($(P-x)_T$)-сечениях-проекциях. Далее соединяют линиями точки, относящиеся к соответствующим равновесным фазам.

На рис. 3.2,а и 3.2,б представлены два изобарических $(T-x)_P$ -сечения. В первом случае (рис. 3.2,а) изобара $P_1 > P_A$ не пересекает линий трехфазного равновесия VS_AL или VLS_B на рис. 3.8,б и форма линий ликвидуса и солидуса на $(T-x)_P$ -сечении совпадает с аналогичными линиями на T -х-проекции. Однако система окажется конденсированной при всех $T < T_B$, если изобара пересечет сначала линию $S_B L_B$, а потом линию $L_A V_A$, то есть когда в системе максимальная температура плавления окажется ниже минимальной температуры кипения (см. раздел 2.5).

Во втором случае (рис. 3.2,б) изобара P_2 пересекает трехфазные линии VS_AL и VLS_B на P - T -проекции в трех точках 8, 9 и 10, поэтому вид сечения усложняется. Например, в зависимости от состава пар может находиться в равновесии не только с расплавом (интервал температур $T_8 < T < T_9$, $T_{10} < T < T_{12}$), но и с твердыми фазами S_A (интервал $T_7 < T < T_8$) и S_B (интервал $T_{89} < T < T_{10}$). Этот факт важен для определения условий выращивания кристаллов. При выращивании кристаллов из пара в зависимости от температуры и состава пара в зоне кристаллизации могут выделяться разные фазы или же одна фаза, но с разным составом. Условия кристаллизации твердой фазы S_B из расплава могут соответствовать разным температурам и составам расплава (области $L + S_B$ на рис. 3.2,б). Например, для улучшения качества материала кристаллизацию целесообразно проводить при низких температурах в условиях, соответствующих области $S_B^6 L^6 L^9 S_B^9$. Если же процесс необходимо ускорить, то следует повысить температуру процесса и использовать область $T_{10} T_{11} L^{10}$.

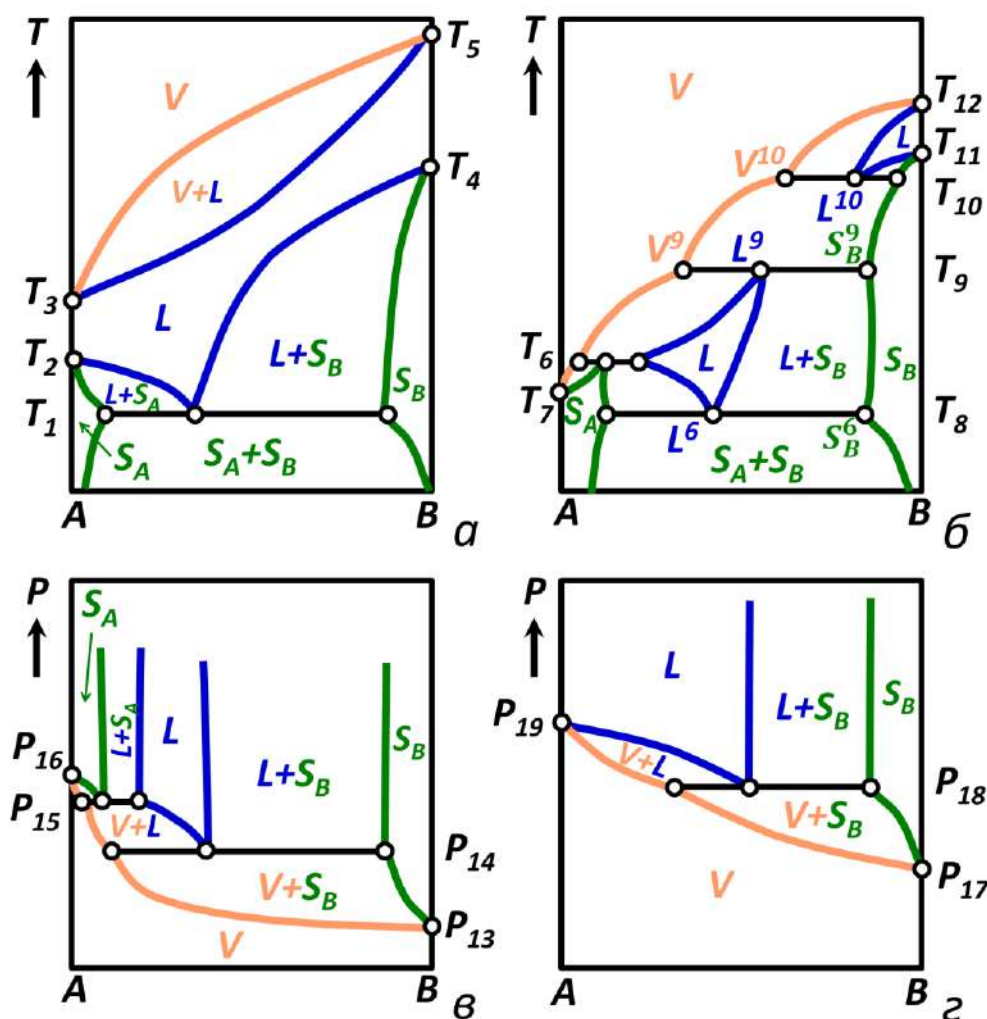


Рис. 3.2. $(T-x)_P$ - и $(P-x)_T$ -сечения $P-T-x$ диаграммы изображенной на рис. 3.1:

$P = P_1$ (а); $P = P_2$ (б); $T = T_3$ (в); $T_A \leq T_4 \leq T_B$ (г)

$(P-x)_{T_Q < T_1 < T_A}$ - и $(P-x)_{T_A < T_2 < T_B}$ -сечения представлены на рис. 3.2, в, г.

Вид $(T-x)_P$ - и $(P-x)_T$ -сечений зависит от фактической формы поверхности солидуса, ликвидуса и пара, то есть от свойств фаз, находящихся в равновесии.

4. НЕСТЕХИОМЕТРИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

4.1. Понятия «стехиометрия», «отклонение от стехиометрии», «область гомогенности»

В твердом состоянии химическое соединение существует как устойчивая гомогенная фаза в некоторой области составов. Свойства кристаллического соединения в соответствии с уравнением состояния фазы зависят от состава. Состав бинарного соединения может совпадать с простой стехиометрической формулой или отличаться от нее.

Для описания взаимодействия атомов и состава образующихся химических соединений в паре, жидкости и твердой фазах важным является понятие **стехиометрии**, то есть количественного соотношения между взаимодействующими частицами.

Если рассматривать смесь газообразных компонентов, то установление химических связей между атомами с образованием молекул подчиняется **закону кратных отношений**: весовые количества элементов, образующих химическое соединение, соотносятся между собой как простые целые числа. Этот закон вытекает из атомистической теории и свидетельствует о необходимости насыщения химических связей при образовании молекул из атомов. Действительно, любое изменение числа атомов, их природы или взаимного расположения соответствует образованию новой молекулы с новыми свойствами. Назовем стехиометрическим такой состав, который удовлетворяет закону кратных отношений и характеризуется целочисленным отношением атомов в молекуле, например, A_nB_m , где n и m – простые целые числа.

Когда большое число газообразных молекул конденсируются и образуют жидкую или твердую фазу, то они располагаются с образованием ближнего и дальнего порядка так, чтобы обеспечить минимум свободной энергии и выполнение условия электронейтральности. Это определяется не только энергетическими факторами, но и условиями размещения атомов и зарядов, то есть энтропийным фактором. При этом оказывается, что минимуму свободной энергии реального кристалла, образованного при конденсации молекул AB (или равных количеств атомов A и B), не отвечает строго **стехиометрический** (подчиняющийся закону кратных отношений) **состав**. Твердое химическое соединение растворяет некоторое количество атомов A и B и существует как гомогенная устойчивая фаза в некоторой области составов. Ее называют **областью гомогенности** (устойчивости) твердой фазы. Величину области гомогенности характеризуют **отклонением от стехиометрии** (Δ). Отклонение от стехиометрии определяют как разность между отношением числа атомов B к числу атомов A в реальном кристалле состава $A_nB_{m+\delta_B}$ ($\delta_B \geq 0$) и стехиометрическом составе A_nB_m

$$\Delta = \frac{m + \delta_B}{n} - \frac{m}{n} = \frac{\delta_B}{n} \quad (4.1)$$

Наличие областей гомогенности твердых бинарных соединений следует из экспериментов по изучению равновесия пар – кристалл. В частности, оказывается, что парциальные давления компонентов зависит не только от температуры, но и от состава твердой фазы, то есть равновесие пар – твердое бинарное соединение является бивариантным: $c = 2 + 2 - 2 = 2$.

4.2. Нестехиометрия и дефекты кристаллических соединений

Твердые химические соединения S_{AB} выращивают из пара, расплава (раствора) или других твердых фаз. Пар, расплав (раствор), другие фазы в этом случае называют **питающей средой**. Процесс кристаллизации можно описать как переход атомов компонентов A и B из питающей среды (п.с.) на свои нормальные узлы A_A^x и B_B^x в кристаллической решетке соединения S_{AB} :

$$A^{\text{п.с.}} = A_A^x + V_B^x; \Delta G_1 \quad (4.2)$$

$$B^{\text{п.с.}} = B_B^x + V_A^x; \Delta G_2 \quad (4.3)$$

Появление вакансий V_B^x и V_A^x в указанных реакциях обусловлено необходимостью сохранения отношения числа катионных и анионных узлов характерного для данной кристаллической решетки.

В силу размерных и энергетических различий энергий Гиббса ΔG_1 и ΔG_2 константы равновесия реакции (4.2) и (4.3), а значит, и количества атомов A и B в кристалле оказываются неодинаковыми. Таким образом, возникает отклонение от стехиометрии, то есть разность (Δ) между отношением числа атомов B и A в реальном и стехиометрическом кристалле оказывается неравной нулю.

Следует отметить, что на свойства кристаллов влияют не те нестехиометрические атомы A_A^x и B_B^x , которые заняли свои нормальные узлы, а те **дефекты**, то есть нарушения идеальной структуры, которые при этом возникают. Такими дефектами могут быть вакансии V_B^x и V_A^x или междоузельные атомы A_i^x и B_i^x

$$A^{\text{п.с.}} = A_i^x; \Delta G_3 \quad (4.4)$$

$$B^{\text{п.с.}} = B_i^x; \Delta G_4 \quad (4.5)$$

Отмечаемое обстоятельство обусловлено тем, что частицы A_A^x и B_B^x не нарушают энергетическое поле кристалла, а как бы достраивают его. Вблизи же дефектов (V_A^x , V_B^x , A_i^x , B_i^x) энергетическое поле, а следовательно, электрофизические, химические, механические и другие свойства кристаллов оказываются измененными. Таким образом, дефекты играют важную роль при описании реальной структуры и свойств нестехиометрических кристаллов.

4.3. Основные типы дефектов

Для соединений с узкой областью гомогенности дефект можно определить как отклонение от идеального порядка в кристалле при 0 К. По геометрическому (размер-

ному) признаку различают нуль-, одно-, дву- и трехмерные дефекты (см. разделы 11, 11.2). Нуль-мерные дефекты – это атомные (вакансии, междоузельные, дефекты замещения), электронные (электроны, дырки, экситоны) и энергетические (фононы, поляроны) дефекты. К линейным дефектам относят дислокации. Двухмерные дефекты – поверхность кристалла, дефекты упаковки, границы блоков, двойников. Трехмерные дефекты – блоки, зоны Гинье – Престона, домены, включения и т.д. В отличие от нуль-мерных, или точечных, одно-, двух- и трехмерные дефекты не являются термодинамически устойчивыми и обусловлены кинетическими факторами процессов роста кристалла, нагреванием-охлаждением и т.д. При взаимодействии дефектов образуются новые несовершенства – ассоциации, кластеры и т.д. Следует подчеркнуть, что атомы примеси образуют обычно дефекты замещения или размещаются в междоузлиях. Однако они принадлежат кристаллу и являются собственными в том смысле, как и дефекты, ответственные за нестехиометрию.

Описание нестехиометрических соединений с широкой областью гомогенности усложняется. Высокая концентрация дефектов приводит к их упорядочению, сокращению размеров нестехиометрической области и ее распаду на дискретные фазовые области. В этом случае точечные атомные дефекты становятся частями интеграции и блоков, из которых построен кристалл (подробнее см. раздел 11 «Основные положения химии дефектов»).

4.4. Факторы, определяющие величину области гомогенности

В общем случае величина области гомогенности определяется свойствами фаз, находящимися в равновесии. Ее можно характеризовать [11] с помощью соотношения

$$f(\delta''/k) - f(\delta'/k) = -\Delta G_f^0 / RT, \quad (4.6)$$

где ΔG_f^0 – стандартная энергия Гиббса образования твердого соединения AB из твердых компонентов A и B

$$A_{\text{ТВ}} + B_{\text{ТВ}} = AB_{\text{ТВ}}; \Delta G_f^0, \quad (4.7)$$

f – монотонная функция состава δ ; верхние индексы «'» и «''» относятся к левой и правой сторонам области гомогенности. Из уравнения (4.6) следует, что чем отрицательнее энергия Гиббса ΔG_f^0 , тем больше разность $f(\delta''/k) - f(\delta'/k)$, а значит, и величина области гомогенности. В кристаллах соединений с преимущественно ковалентной связью, например, соединений группы $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ – GaAs, InP и т.д., величина области гомогенности составляет тысячные доли атомного процента, а в кристаллах соединений с полярной связью (CdTe, PbSe, SnTe) – от десятых долей до нескольких атомных про-

центов.

4.5. Положение стехиометрического состава относительно центра области гомогенности

Область гомогенности может включать или не включать стехиометрический состав. Поскольку величина $(\delta' + \delta'')/2$ характеризует положение центра области гомогенности, то выражение

$$f(\delta'/k) + f(\delta''/k) = [\mu_B(B) - \mu_A(A)]/RT - [\mu_B(\delta=0) - \mu_A(\delta=0)]/RT \quad (4.8)$$

описывает зависимость положения центра области гомогенности от разницы энергий Гиббса чистых элементов относительно изолированных атомов в их свободном состоянии (первая разность в выражении (4.8)), а также от разности химических потенциалов компонентов в стехиометрическом кристалле (вторая разность в последнем выражении). Если пренебречь последней величиной в ряду кристаллохимических сходных соединений, то центр области гомогенности сдвигается в том же направлении, в каком увеличивается разность $\mu_B(B) - \mu_A(A)$. Сказанное нетрудно проиллюстрировать ссылками на халькогениды непереходных металлов.

В общем случае стехиометрический состав не соответствует минимуму свободной энергии твердой фазы и может оказаться за пределами области гомогенности. Это означает, что соединение стехиометрического состава в данном случае не существует. Например, стехиометрическую закись железа FeO можно получить только под высоким давлением.

5. P – T – x ДИАГРАММА ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ

Когда энергии взаимодействия одноименных частиц превышают энергию взаимодействия разноименных G_{A-A} и $G_{B-B} \ll G_{A-B}$, то в системе наблюдаются отрицательные отклонения свойств от свойств идеальных растворов. Предельным случаем таких отклонений являются системы, образующие химическое соединение S_{AB} . В твердой фазе оно характеризуется определенным ближним и дальним порядком в размещении атомов и описывается своим уравнением состояния. Твердое химическое соединение S_{AB} может растворять некоторое количество компонентов A и B и существует как гомогенная устойчивая фаза в некоторой области составов. За пределами области гомогенности наблюдается расслаивание твердых фаз $S_A + S_{AB}$ и $S_B + S_{AB}$.

Для приготовления кристаллов бинарных соединений с заданным составом, а сле-

довательно, и свойствами, необходимо иметь информацию о фазовых равновесиях, представленных в P – T – x диаграмме. В связи с этим представляют интерес следующие особенности P – T – x диаграмм двухкомпонентных систем A – B , образующих химическое соединение S_{AB} : максимальную температуру плавления T_m^{max} , температуру конгруэнтного плавления T_m^k , несовпадение составов расплава, пара и твердого химического соединения S_{AB} при $T = T_m^{max}$. Ввиду сложности объемной P – T – x диаграммы рассмотрим ее T – x -, P – T -, P – x - проекции и $(P-x)_T$ - и $(T-x)_P$ -сечения.

Предположим, что $T_Q < T_{m,A} < T_{Q2} < T_{m,AB}^{max} < T_{m,B}$, где T_Q и T_{Q2} – эвтектические температуры, $T_{m,A}$ и $T_{m,B}$ – температуры плавления чистых компонентов, $T_{m,AB}^{max}$ – максимальная температура плавления твердой фазы S_{AB} . Будем считать, что пар в системе состоит из атомов A , B и молекул AB , парциальное давление молекул AB p_{AB} меньше, чем давление пара p_A° одного чистого компонента, но больше, чем давление пара p_B° второго чистого компонента: $p_A^\circ < p_{AB} < p_B^\circ$.

5.1. T – x -проекция P – T – x диаграммы состояния двухкомпонентной системы, образующей химическое соединение

На T – x -проекции (рис. 5.1,в) представлены: области гомогенности твердых фаз S_A , S_B и S_{AB} , температуры невариантных точек T_A и T_B чистых компонентов, максимальная температура плавления соединения $T_{m,AB}^{max}$, температуры невариантных точек конгруэнтного плавления T_m^k и сублимации T_c^k соединения S_{AB} .

Линии солидуса ($T_A S_A$, $S'_{AB} S_{AB}^{max} S''_{AB}$, $T_B S_B$), ликвидуса ($T_A V^{Q1} L^{max} L^{Q2} T_B$), пара ($T_A V^{Q1} V^{max} V^{Q2} T_B V^{Q1} V' V^{Q2} V''$) описывают температурную зависимость состава твердых фаз S , расплава L и пара V , участвующих в трехфазных равновесиях: $VS_A S_{AB}$, $VS_A L$, VLS_B , $VS_{AB} L$, $S_{AB} VS_B$, VLS_B , соответственно. При обозначении трехфазных процессов в двухкомпонентной системе последовательность фаз соответствует увеличению мольной доли второго компонента, а конгруэнтная фаза записывается в середине.

Составы четырех фаз ($S_A S_{AB} LV$ и $S_{AB} LV S_B$), участвующих в невариантных равновесиях при эвтектических температурах T_{Q1} и T_{Q2} на рис. 5.1 представлены точками V^{Q1} , S_A^{Q1} , L^{Q1} , S_{AB}^{Q1} и S_{AB}^{Q2} , V^{Q2} , L^{Q2} , S_B^{Q2} , которые соединены линиями, параллельными оси составов. Из этих точек начинаются линии, изображающие температурную зависимость состава твердых фаз и жидкости, участвующих в эвтектическом равновесии.

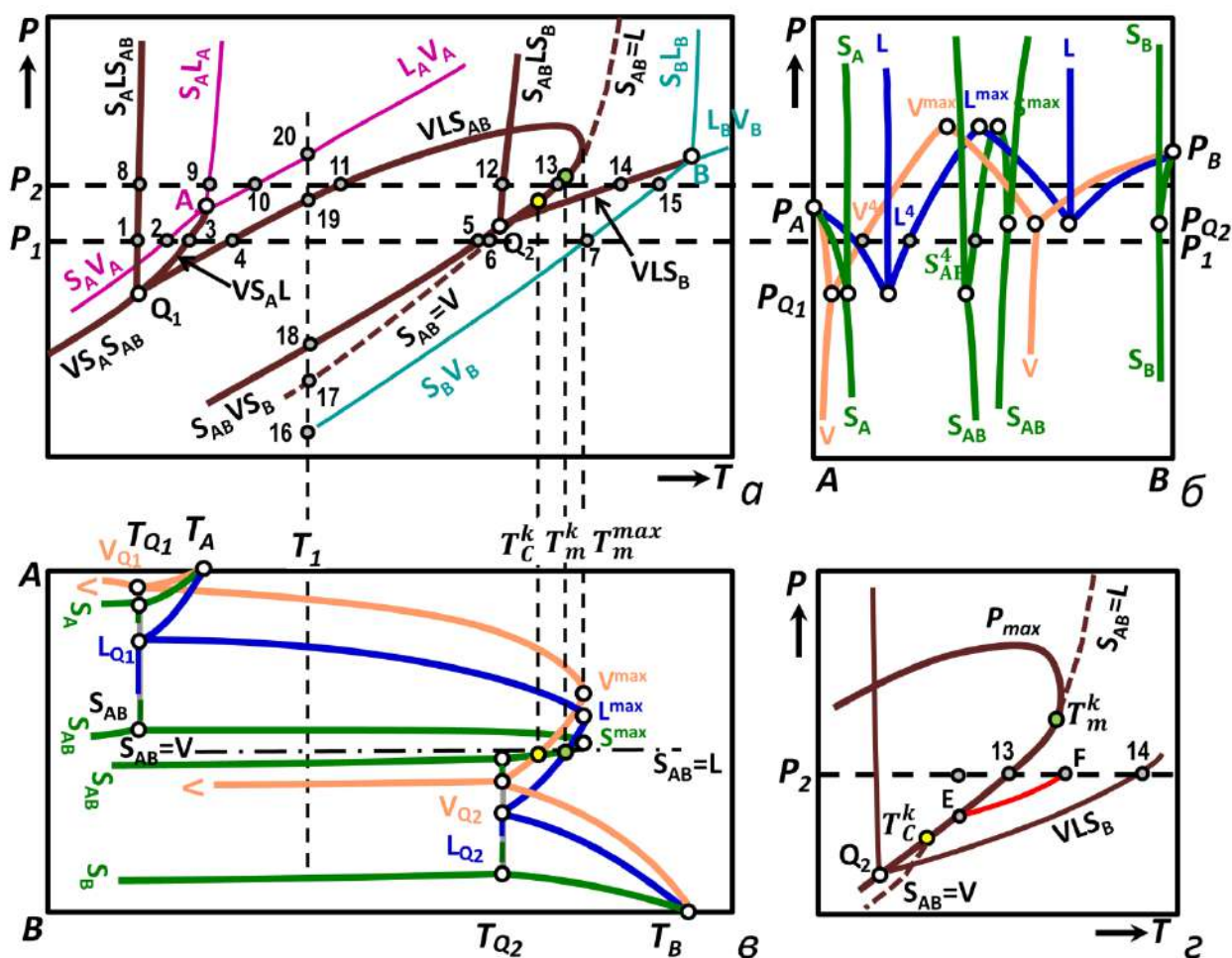


Рис. 5.1. P - T - (а), P - x - (б), T - x - (в),-проекции P - T - x диаграммы двухкомпонентной системы, образующей химическое соединение S_{AB} ; часть P - T -проекции вблизи точек Q_2 и T_m^k (г)

Состав фаз при максимальной температуре плавления фазы S_{AB} обозначен как V^{max} , L^{max} , S_{AB}^{max} .

5.1.1. Вывод T - x -проекции с помощью G - P - T - x диаграммы

Энергия Гиббса фазы в двухкомпонентной системе описывается уравнением

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{P,T} dx, \quad (5.1)$$

где G, S, V – мольные величины, x – мольная доля второго компонента. Таким образом, $G = f(T, P, x)$ и пространство геометрического представления фазовых равновесий оказывается четырехмерным. Оно исследуется с помощью четырех трехмерных проекций: G - P - T , G - P - x , P - T - x и G - T - x . С целью выяснения особенностей T - x -проекции P - T - x диаграммы и, в частности, определения состава фаз при максимальной температуре плавления соединения S_{AB} , а также координат невариантных точек проанализируем

вывод части T - x -проекции с помощью G - T - x -диаграммы. Для определения относительного положения трех поверхностей: солидуса $G^S = G(T, x^S)$, ликвидуса $G^L = G(T, x^L)$, пара $G^V = G(T, x^V)$ пересечем их изотермическими плоскостями. Тогда проекции этих сечений на G - x -плоскость изобразятся в виде G^S -, G^L и G^V -кривых, описывающих на рис. 5.2 и 5.3 зависимость энергии Гиббса фазы S_{AB} (на грамм-атом) от состава при постоянной температуре:

$$G_{A_{1-x}B_x}^S = (1 - x_B^S) \mu_A^S + x_B^S \mu_B^S \quad (5.2)$$

$$G_{A_{1-x}B_x}^L = (1 - x_B^L) \mu_A^L + x_B^L \mu_B^L$$

$$G_{A_{1-x}B_x}^V = (1 - x_B^V) \mu_A^V + x_B^V \mu_B^V,$$

где μ_A^S и μ_B^S , μ_A^L и μ_B^L , μ_A^V и μ_B^V – химические потенциалы компонентов **A** и **B** в твердой S , жидкой L фазах и паре V , соответственно, x_B – мольная доля компонента **B**.

T - x -проекции P - T - x диаграмм двухкомпонентных систем, образующих конгруэнтно и инконгруэнтно плавящиеся соединения, а также соответствующие $(G-x)_T$ -сечения представлены на рис. 5.2 и 5.3. При температуре $T_{m,AB} < T_1$ метастабильной является твердая фаза S_{AB} , а двухфазная $L+V$ (рис. 5.2,а) и трехфазная (рис 5.3,б) системы оказываются устойчивыми. Например, к G^L и G^V -кривым (рис. 5.2,а) можно провести общую касательную, что соответствует равенству химического потенциала компонента

$$\mathbf{B} \text{ в равновесных фазах: } \left(\frac{\partial G^L}{\partial x^L} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial G^V}{\partial x^V} \right)_{P,T} = \mu_2^L = \mu_2^V.$$

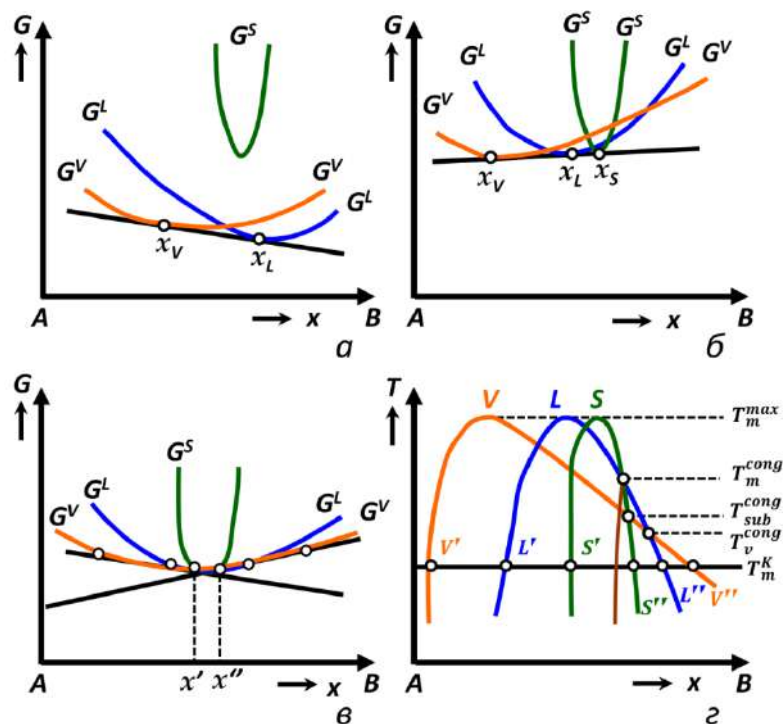


Рис. 5.2. $(G-x)_T$ -сечения P – T – x диаграммы: $T = T_1$ (а); $T = T_2 = T_m^{\max}$ (б); $T = T_3$ (в);
часть $(T-x)$ проекции вблизи соединения S_{AB} (г)

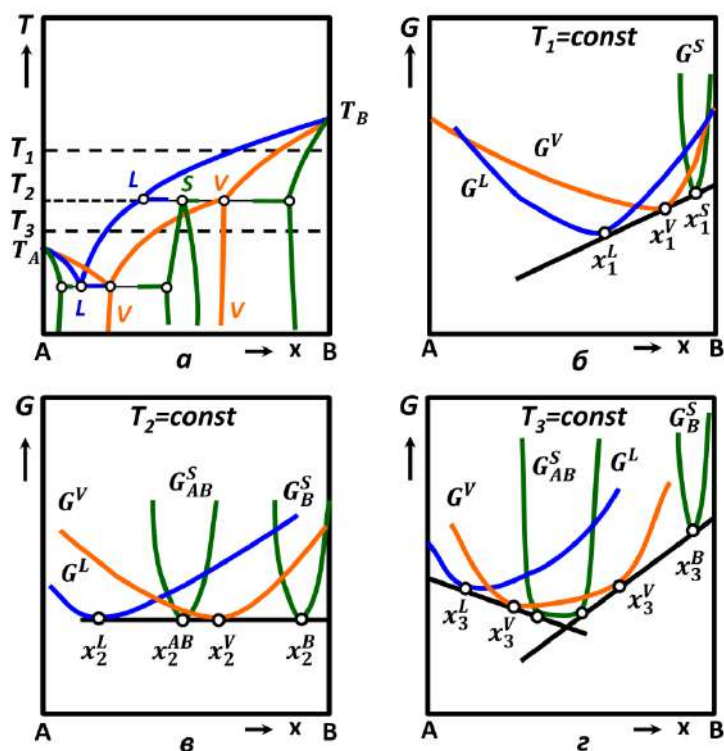


Рис. 5.3. T – x -проекция (а) P – T – x диаграммы двухкомпонентной системы, образующей
инконгруэнтно плавящееся соединение; $(G-x)_T$ -сечение при $T_{m,AB} < T_1 < T_B$ (б); при
 $T_2 = T_{m,AB}$ (в); при $T_3 < T_{m,AB}$ (г)

При снижении температуры взаимное положение G -кривых меняется. Температурная зависимость энергии Гиббса и темп смещения G -кривых определяется энтропией: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x} = -S$. Однако энтропия пара и расплава больше энтропии твердой фазы

$S^V \gg S^L > S^S$, поэтому при понижении температуры все G -кривые на рис. 5.2,а смещаются вверх, но G^V - и G^L -кривые двигаются быстрее, чем G^S -кривая.

При некоторой температуре становится возможным появление одной общей касательной к трем G_{AB}^S -, G^L -, G^V - (рис. 5.2,в) или четырем G_{AB}^S -, G^L -, G^V -, G_B^S -кривым (рис. 5.3,в). Та температура, при которой это наблюдается, называется **максимальной температурой плавления** $T_{m,AB}^{max}$ соединения S_{AB} , поскольку выше этой температуры твердая фаза S_{AB} нестабильна. Для конгруэнтно плавящегося соединения эта температура оказывается выше $T_{m,AB}^{max} > T_{Q1}$ и T_{Q2} (рис. 5.1,а), а для инконгруэнтно плавящегося соединения (рис. 5.3,а) – промежуточной $T_{Q1} < T_{m,AB}^{max} < T_{m,B}$ по сравнению с температурами соседних неинвариантных точек.

Из определения фазы как совокупности частей системы, свойства которых описываются одним и тем же уравнением состояния, следует, что ее свойства являются непрерывными функциями координат – состава, давления, температуры. При дальнейшем понижении температуры, например, до $T_3 < T_{m,AB}^{max}$ к трем G_{AB}^S -, G^L - и G^V -кривым (рис 5.2,в) можно провести по две касательных. Координаты точек касания определяют составы равновесных фаз, представленных на рис. 5.2,в и 5.3,г буквами V , L , S . Верхний индекс (') относится к составам фаз, расположенным слева, а индекс (") – справа от состава, отвечающего $T < T_{m,AB}^{max}$. Следует отметить, что поскольку энергия Гиббса является однородной функцией состава, то расплав L , пар V и твердая фаза S_{AB} в области составов слева и справа от $T = T_{m,AB}^{max}$ представляются непрерывными G -кривыми.

При изменении температуры G^V -, G^L -, G^S -кривые, перемещаясь вверх и в стороны, описывают три поверхности: $G^V = G^V(T, x)$; $G^L = G^L(T, x)$; $G^S = G^S(T, x)$, а проекции точек касания на плоскость T – x образует линии солидуса $S' - S''$, ликвидуса $L' - L''$, пара $V' - V''$. Линия солидуса ограничивает область гомогенности нестехиометрического соединения S_{AB} . Важно отметить, что ее координаты, то есть величина области гомогенности, зависят от свойств двух фаз (твердой и расплава), находящихся в равновесии.

На рис. 5.2,г и 5.3,а изображены части T – x -проекций P – T - x диаграмм вблизи

максимальной температуры плавления соединения S_{AB} . Точки, например, V', L', S' или V'', L'', S'' представляют составы фаз – пара V , твердой S и жидкости L , находящихся при температур $T = T_1$ в равновесии, и называются **сопряженными точками**. Линии, соединяющие сопряженные точки, например, $V_1' L_1' S_1'$ или $V_1'' L_1'' S_1''$ называют **коннодами**. Следует иметь в виду, что из различных точек пересечения линий пара, ликвидуса, солидуса на рис. 5.2,г и 5.3,а физический смысл имеют лишь точки пересечения сопряженных линий, то есть линий VV'', LL'', SS'' или VV', LL', SS' , но не кривых LL'' и VV' и т.д.

5.1.2. Нонвариантные точки трехфазного равновесия «твердое соединение S_{AB} + расплав + пар»

Учитывая разную температурную и концентрационную зависимость энергий Гиббса твердой, жидкой фаз и пара, возможно появление следующих точек пересечения сопряженных линий ликвидуса, солидуса и пара на T - x - проекции (рис. 5.2,г). Температура точки пересечения сопряженных линий ликвидуса и солидуса отвечает равенству состава твердой x^S и жидкой x^L фаз ($x^S = x^L$) и называется **температурой конгруэнтного плавления** $T_{m,AB}^k$ фазы S_{AB} . Температура точки пересечения сопряженных линий солидуса и пара отвечает равенству состава твердой фазы и пара ($x^S = x^L$) и называется **температурой конгруэнтной сублимации** T_c^k . Температура точки пересечения линий ликвидуса и пара соответствует равенству состава жидкости и пара ($x^L = x^V$) и называется **температурой конгруэнтного испарения** T_v^k .

В точках T_c^k и $T_{m,AB}^k$ начинаются штрихпунктирные линии, описывающие на рис. 5.1,а двухфазные конгруэнтные процессы $S_{AB} = V$ и $S_{AB} = L$ и являющиеся проекциями линий взаимного касания двухфазных поверхностей (рис. 2.5) $S + L$ и $S + V$ на плоскость T - x . Указанные процессы имеют важное технологическое значение для приготовления соединений S_{AB} с заданным составом. Из-за отсутствия экстремума общего давления, отвечающего равновесию $L+V$, на рис. 5.1 не указываются точка T_u^k и линия $L = V$.

Температуры $T_{m,AB}^{max}$, $T_{m,AB}^k$, T_c^k , T_v^k не совпадают со стехиометрическим составом $\delta = 0$ твердой фазы $A_{1/2-\delta}B_{1/2+\delta}$, где $x = 1/2 + \delta$, а δ – отклонение состава от стехиометрического AB . Так как энергия образования дефектов, связанных с отклонением $\delta > 0$ и $\delta < 0$, неодинакова, то G^S -кривая оказывается несимметричной относительно состава $\delta = 0$. Поэтому и координаты общих точек касания G -кривых в общем случае не совпа-

дают с составом $x = 1/2$ и $\delta = 0$.

Совпадение составов двух фаз из трех, участвующих в равновесии, соответствует появлению одной дополнительной связи $\alpha = 1$ между независимыми переменными (степенями свободы) в выражении для правила фаз (1.19). Поэтому равновесие в точках T_m^k , T_c^k , T_u^k оказывается неинвариантным: $c = 2+2-3-1 = 0$.

В этом случае химическое соединение S_{AB} , имеющее область гомогенности, можно рассматривать как **квазикомпонент**, а разрезы тройных, четверных и т.д. систем с участием S_{AB} – как **квазибинарные**.

5.1.3. Форма линии солидуса, ликвидуса и пара

Температурная зависимость состава твердой фазы S_{AB} , находящейся в равновесии с жидкостью L и паром V , описывается уравнением (1.42) при (1) = S , (2) = L , (3) = V . Если пренебречь объемными эффектами превращения конденсированных фаз по сравнению с объемными эффектами парообразования, то есть принять, что $V^{SL} = 0$ и учесть соотношение (1.27), то уравнение (1.42) можно записать в виде

$$\left(\frac{dx^S}{dT} \right)_P = \frac{S^L - S^S}{(x^L - x^S) \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{P,T}} \quad (5.2)$$

На T - x -проекции соотношение (5.2) геометрически представлено линией солидуса. Растворимость атомов A и B в твердой фазе $A_{1-x}B_x = A_{1/2-\delta}B_{1/2+\delta}$ может носить **ретроградный характер**, то есть с ростом температуры сначала увеличивается $\frac{dx}{dT} > 0$, а выше некоторой температуры уменьшается $\frac{dx}{dT} < 0$. Максимум растворимости $(x^S)^{max}$ находится из условия экстремума функции $\frac{dx}{dT} = 0$, учитывая, что $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} > 0$ в силу условия устойчивости фазы. Природа ретроградной растворимости обусловлена неодинаковым темпом роста S^S и S^L с температурой (в частности, с ее конфигурационной составляющей) [12].

Область гомогенности твердых бинарных соединений обычно невелика и $x \simeq 1/2$. Наглядное изображение T - x -проекции удобнее представить в координатах T - δ , где $\delta = x - 1/2$ – отклонение состава от стехиометрического.

Линии ликвидуса и пара представляют температурную зависимость состава равновесных фаз, участвующих в трехфазном равновесии, и описываются уравнением (1.42) при соответствующей замене индекса фазы (1) на L и V . Линии непрерывны, поскольку в выражениях типа (5.2) числитель и знаменатель одновременно нулю равны-

ми быть не могут.

5.1.4. Несовпадение состава фаз при максимальной температуре плавления соединения S_{AB}

Считают [6, 10], что при температуре $T = T_m^{max}$ составы расплава и твердого химического соединения совпадают. Покажем, что это не так.

Из уравнений (1.40) – (1.42) с учетом соотношения (1.27) при обозначении фаз (1), (2), (3) соответственно как S , L , V очевидно, что экстремумы давления при $T = const$ и температуры при $P = const$ в трехфазной двухкомпонентной системе существуют совместно и при условии

$$\frac{x^L - x^S}{x^V - x^S} = \frac{S^L - S^S}{S^V - S^S} = \frac{V^L - V^S}{V^V - V^S} \quad (5.3)$$

Таким образом, если сосуществующие фазы имеют различные молярные объемы V и энтропии S , то состав одной из них должен являться линейной функцией составов двух других: $x^L = \beta \cdot x^S + (1 - \beta)x^V$, где β – коэффициент, зависящий от давления и температуры, но не зависящий от состава. Так как в общем случае $V^L \neq V^S \neq V^V$ и $S^S \neq S^L \neq S^V$, то при максимальной температуре плавления соединения AB ($T = T_{m,AB}^{max}$) состав твердой фазы S_{AB} не совпадает с составом расплава L и пара V : $x^S \neq x^L \neq x^V$, что согласуется с правилом фаз. Действительно, если допустить, что $x^S = x^L = x^V$ при $T = T_{m,AB}^{max}$, то $\alpha = 2$ в уравнении (1.19) и $c = 2 + 2 - 3 - 2 = -1 < 0$, что невозможно.

Отличие состава расплава и твердого соединения AB принципиально, но невелико. В случае систем $A-B$, образующих химическое соединение AB , в которых пар состоит в основном из летучего компонента B $P_B^o > P_A^o$, можно принять, что $x^S - x^V = -0,5$. При $P \simeq 1$ атм $V^S - V^V = -10^3$ и $V^S - V^L = -5 \cdot 10^{-2} V^S$. Таким образом, $x^S - x^L = 2,5 \cdot 10^{-5}$, то есть составы фаз при максимальной температуре плавления практически очень близки.

5.2. Конгруэнтные и инконгруэнтные фазы.

Конгруэнтные и инконгруэнтные фазовые процессы с участием химического соединения S_{AB}

В различных интервалах температур фаза может быть конгруэнтной или инконгруэнтной. **Конгруэнтной** называют фазу, состав которой можно получить из фаз, находящихся с ней в равновесии, путем смешения их в определенной пропорции. Если

состав фазы нельзя получить смешением сосуществующих фаз, то ее называют **инконгруэнтной**. Рассмотрим, например, фазу S_{AB} (рис. 5.1,а) при различных температурах трехфазного равновесия $S_{AB} + L + V$. При температурах выше температуры конгруэнтного плавления $T_{m,AB}^k < T < T_{m,AB}^{max}$ и ниже температуры конгруэнтной сублимации ($T < T_c^k$) твердая фаза S_{AB} является инконгруэнтной, а в интервале температур $T_c^k < T < T_{m,AB}^k$ – конгруэнтной по отношению к пару и расплаву. При обозначении трехфазных равновесий конгруэнтная фаза записывается в середине. Поэтому в первом случае трехфазному равновесию соответствует запись $VL S_{AB}$ ($T_m^k < T < T_m^c$) или $S_{AB} VL$ ($T < T_c^k$), а во втором – $VS_{AB} L$ ($T_c^k < T < T_m^k$).

Понятия конгруэнтных и инконгруэнтных фаз следует отличать от понятий конгруэнтных и инконгруэнтных фазовых процессов. Если в результате фазового процесса (изменения масс сосуществующих фаз) образуется или расходуется одна фаза, то процесс называют **конгруэнтным**. Если же при фазовом процессе исчезает или образуется более одной фазы, то его называют **инконгруэнтным**.

Одна и та же фаза, например, S_{AB} (рис. 5.1), может участвовать как в конгруэнтных, так и в инконгруэнтных фазовых процессах. Так, в условиях (температура или давление), отвечающих трехфазной линии $Q_1 Q_2$ на рис. 5.1,б твердая фаза S_{AB} участвует в конгруэнтном процессе, то есть конгруэнтно плавится с образованием расплава и пара: $S_{AB} = L + V$. Состав фаз, участвующих в этом конгруэнтном фазовом процессе, неодинаков и представлен на T - x -проекции (рис. 5.1,а) линиями солидуса, ликвидуса и пара. Только в единственной точке конгруэнтного плавления T_m^k составы расплава и твердой фазы совпадают $x^L = x^S$. При температуре же неинвариантных точек T_{Q_1} и T_{Q_2} (рис. 5.1,а) фаза S_{AB} участвует в инконгруэнтных фазовых процессах

$$V + S_A = L + S_{AB} \quad \text{и} \quad S_{AB} + L = V + S_{AB}.$$

Таким образом, о конгруэнтном плавлении фазы S_{AB} можно говорить только в известном диапазоне температур.

Отметим некоторые особенности используемых в литературе терминов «конгруэнтно и инконгруэнтно плавящиеся соединения».

1) Прежде всего такое разделение не является однозначным, поскольку одно и то же твердое соединение S_{AB} при разных температурах может участвовать как в конгруэнтных, так и в инконгруэнтных фазовых процессах плавления.

2) Иногда конгруэнтным называют такое соединение, которое плавится без разложения. Однако при фазовом процессе твердое – расплав происходит разрыв и релак-

сация химических связей в кристалле, нарушается дальний порядок, поэтому термин «плавящееся без разложения» нельзя считать правильным, его следует понимать как тождественность состава равновесных фаз. Строго говоря, при плавлении составы фаз совпадают в единственной точке при $T_{m,AB}^{cong}$.

3) Инконгруэнтно плавящимся соединением иногда называют такое соединение, которое при плавлении распадается на новую твердую фазу и расплав. Состав образовавшихся фаз отличается от состава исходной фазы. Однако в определенном интервале температур «инконгруэнтно плавящееся соединение» участвует и фазовых процессах конгруэнтного плавления.

Таким образом, конгруэнтное и инконгруэнтное плавление соединения отличает тип фазового процесса. Конгруэнтно плавящееся соединение при максимальной температуре плавления участвует в конгруэнтном, а инконгруэнтно плавящееся соединение – в инконгруэнтном фазовом процессе. Другим отличительным признаком является соотношение температур максимального плавления соединения и соседних неинвариантных точек. В случае конгруэнтно плавящегося соединения максимальная температура плавления превышает температуры соседних неинвариантных точек: $T_{m,AB}^{max} > T_{Q1}$ и T_{Q2} . Максимальная же температура плавления инконгруэнтно плавящегося соединения оказывается промежуточной между температурами соседних неинвариантных точек.

5.3. P – T -проекция P – T – x диаграммы двухкомпонентной системы, образующей конгруэнтно плавящееся химическое соединение

Рассмотрим основные элементы P – T -проекции P – T – x фазовой диаграммы двухкомпонентной системы A – B , образующей химическое соединение, и с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (рис. 5.1,б).

Моновариантные двухфазовые равновесия с участием чистых компонентов A и B представлены линиями $S_A V_A$, $S_A L_A$, $L_A V_A$, $S_B V_B$, $S_B L_B$ и $L_B V_B$, которые пересекаются в неинвариантных точках A и B . Дополнительно к моновариантным трехфазным равновесиям VS_AL и VLS_B , включающим твердые растворы на основе чистых компонентов, на рис. 5.1 представлены и моновариантные трехфазные равновесия с участием твердой фазы S_{AB} : VS_AS_{AB} , $S_AL S_{AB}$, VLS_{AB} , $S_{AB}VL$, $S_{AB}LS_B$. Четырехфазные равновесия VS_ALS_{AB} (точка Q_1) и $S_{AB}VLS_B$ (точка Q_2) на P – T диаграмму проецируются как точки пересечения четырех линий соответствующих трехфазных равновесий. Последовательность обозначения равновесных фаз соответствует возрастанию в них содержания x_B компонента B . Следует различать точки пересечения линий истинные, имеющие физический смысл, например, точки A , Q_1 , Q_2 , B , и кажущиеся, например, пересечение несопря-

женных линий $S_A V_A$ и $S_A L S_{AB}$, которые возникают при проектировании объемной фигуры на P – T плоскость.

Области, ограниченные линиями $S_A V_A - V S_A L - V S_A S_{AB}$, $V S_A S_{AB} - V L S_{AB} - S_{AB} V L - S_{AB} V S_{AB}$, $S_{AB} V S_B - V L S_{AB} - S_B V_B$, отвечают двухфазным равновесиям $S_B + V$, $V + S_{AB}$ и $S_B + V$, соответственно. В зависимости от температуры и давления в области, ограниченной линиями $S_A L_A$, $V S_A L$, $V L S_{AB}$, $S_{AB} V L$, $V L S_B$, $L_B V_B$ жидкая фаза L может находиться в равновесии с паром или твердыми фазами.

Особый интерес для выращивания кристаллов S_{AB} из расплава и пара представляет линия трехфазного равновесия $S_{AB} + L + V$ (рис. 5.1,б). Верхняя ее часть $Q_1 T_m^k$ описывает температурную зависимость давления пара, отвечающего равновесию твердое соединение S'_{AB} (обогащенное компонентом A) + $L+V$, а нижняя часть $T_m^k Q_2$ – аналогичную зависимость для тех же фаз, но фаза S_{AB} в этом случае обогащена компонентом B . Состав фаз, участвующих в равновесии $S_{AB} + L + V$, представлен соответствующими линиями солидуса, ликвидуса и пара на T – x - и P – x -проекциях.

Форма линий трехфазного равновесия, например, линий $Q_1 Q_2$ на рис. 5.1,б, определяется составом фаз, находящихся в равновесии и описывается выражением

$$T \frac{dP}{dT} = \frac{H^{SL} - \frac{x^L - x^S}{x^V - x^S} H^{LV}}{V^{SL} - \frac{x^L - x^S}{x^V - x^S} L^{LV}}, \quad (5.4)$$

которое следует из уравнения (1.40), если, приняв во внимание соотношение (1.27), ис-

ключить вторую производную $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)$ и в качестве общей выбрать жидкую фазу L . В

выражении (5.4) $H^{SL} = H^L - H^S = T (S^L - S^S)$ и $H^{LV} = H^V - H^L = T (S^V - S^L)$ разности мольных энтальпий и энтропий. Анализ формы линии трехфазного равновесия проведен в работах [9,13].

5.3.1. Нонвариантные точки линии трехфазного равновесия

Линия трехфазного равновесия с участием твердой фазы ограничена двумя нонвариантными точками Q_1 и Q_2 (рис. 5,1,б). В соответствии с правилом фаз (1.19), в этих точках пересекаются четыре линии трехфазного равновесия: в точке Q_1 это линии $V S_A L$, $S_A L S_{AB}$, $V S_A S_{AB}$ и $V L S_{AB}$; в точке Q_2 – $S_{AB} V L$, $S_{AB} L S_B$, $S_{AB} V S_B$ и $V L S_B$. Новые нонвариантные точки T_m^k, T_c^k связаны с дополнительными условиями $x^S = x^L$ и $x^S = x^V$. В указанных точках линии $S_{AB} = V$ и $L = S_{AB}$ касаются линии трехфазного равновесия.

Следует еще раз подчеркнуть, что при температуре $T = T_{m,AB}^{max}$ составы фаз, участвующих в трехфазном равновесии, в общем случае не совпадают: $x^S \neq x^L \neq x^V$.

5.3.2. Линии конгруэнтной сублимации $S_{AB}=V$ и конгруэнтного плавления $S_{AB}=L$

Линии конгруэнтной сублимации $S_{AB} = V$, плавления $S_{AB} = L$ (рис. 5.1,б), представляют температурную зависимость экстремального общего давления, отвечающего равенству составов равновесных фаз. Геометрически они являются проекциями линии касания двухфазных поверхностей на P – T , T – x и P – T координатные плоскости. На P – T проекции эти линии описываются уравнением

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{x^i=x^j} = \frac{S^{ij}}{V^{ij}} = \frac{H^{ij}}{TV^{ij}}, \quad (5.5)$$

где S^{ij} , H^{ij} , V^{ij} – разности молярных энтропий, энтальпий и объемов фаз при сублимации ($i = S, j = V$) и плавлении ($i = S, j = L$), соответственно. Уравнение (5.5) следует из соотношений (1.26) и (1.27) при равенстве состава фаз, находящихся в равновесии. Линии $L = S_{AB}$ и $S_{AB} = V$ имеют положительный наклон $\left(\frac{dP}{dT}\right) > 0$, так как $H^{SL} > 0$, $V^{SL} > 0$ и $H^{SV} > 0$, $V^{SV} > 0$.

Линии $S_{AB} = L$ и $S_{AB} = V$ касаются, а не пересекают линию трехфазного равновесия, что следует из тождественности уравнений (1.26), (1.40) и (1.56), описывающих соответственно двух- и трехфазные равновесия при идентичности составов фаз. Выше температуры T_c^k конгруэнтная сублимация фазы S_{AB} становится невозможной. Аналогичный смысл имеет экстремальное значение температуры T_m^k . В точках T_c^k , T_m^k происходит изменение порядка конгруэнтности и инконгруэнтности фаз, участвующих в трехфазном равновесии.

Конгруэнтные двухфазные процессы имеют большое значение для практики получения кристаллов и пленок твердых химических соединений заданного состава. Достаточным условием их конгруэнтности является наличие экстремума давления:

$$\left(\frac{dP}{dx}\right)_T = 0 \quad (\text{второй закон Коновалова}). \quad \text{Условия} \quad \left(\frac{dP}{dx}\right)_T = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{d^2P}{dx^2}\right)_T > 0$$

соответствуют минимуму общего давления $P_{\text{общ}}$. Например, при равновесии $S_{AB} + V$ общее давление пара над твердой фазой S_{AB} оказывается меньше, чем в соседних с ней гетерогенных областях $S_{AB} + V + L$. Следует отметить, что конгруэнтность двухфазных процессов означает совпадение брутто-составов фаз, а не отсутствие диссоциации.

5.4. P - x -проекция P - T - x диаграммы

P - x - проекция изображена на рис. 5.1,в. Сплошные линии описываются уравнением (1.41) и представляют зависимость состава фаз, участвующих в трехфазных равновесиях, от давления. Состав фаз, отвечающих неинвариантным равновесиям Q_1 и Q_2 , представлен четырьмя точками, соединенными между собой горизонтальными прямыми. В сторону высоких давлений из этих точек развиваются линии, описывающие равновесия $S_A + L + S_{AB}$ и $S_B + L + S_{AB}$ и $S_{AB} = L$, а в сторону низких давлений – равновесие $S_{AB} = V$. Штрих-пунктиром обозначены линии $S_{AB} = V$ и $S_{AB} = L$, выражающие барическую зависимость точек конгруэнтной сублимации и плавления. P - x -проекция необходима для построения изобарических сечений объемной P - T - x диаграммы.

5.5. Изобарические $(T-x)_P$ -сечения P - T - x диаграммы

Изобарические $(T-x)_P$ -сечения изображены на рис. 5.4 для $P_{Q_1} < P_1 < P_{Q_2}$ (рис. 5.4,а), $P_C^k < P_2 < P_m^k$ (рис. 5.4,б), $P_C^k < P_3 < P_m^{max}$ (рис. 5.4,в) и для случая, когда изобара P_4 сначала пересекает линию $S_B L_B$, а затем линии $L_A V_A$ и $L_B V_B$ соответственно (рис. 5.4,г), где P_C^k и P_m^k – давления, отвечающие точкам конгруэнтной сублимации T_C^k и плавления T_m^k , P_m^{max} ; – максимальное давление для трехфазного равновесия $S_{AB} + L + V$.

Трехфазные равновесия реализуются при температурах пересечения изобары и трехфазных линий (например, в точках 1,3,4,5 на рис. 5.1,б). Составы же равновесных фаз находят по точкам пересечения изобары ($P = P_1$) и соответствующих линий на P - x -проекции (рис. 5.1,в).

Например, точке 4 соответствуют фазы состава V^4 , L^4 , S_{AB}^4 , точке 5 – S_{AB}^5 , V^5 , S_B^5 . В точке 6 (рис. 5.1,б) осуществляется двухфазное неинвариантное равновесие $S_{AB} = V$.

В интервале температур $T_1 < T < T_4$ (рис. 5.4,а) фаза S_{AB} может находиться в равновесии с расплавом, но равновесные фазы имеют разный состав. В интервале температур $T_4 < T < T_6$ в равновесии могут находиться пар и фаза S_{AB} . Однако составы их совпадают лишь при температуре $T = T_6$. При повышении давления на $(T-x)_P$ -сечении имеются аналогичные точки вплоть до $P = P_C^k$, выше которого конгруэнтная сублимация S_{AB} оказывается невозможной. Например, при давлении $P_C^k < P_2 < P_m^k$ и температуре $T = T_{13}$ (рис. 5.4,б) фаза S_{AB} конгруэнтно распадается на расплав L^{13} и пар V^{13} . С ростом давления область температур, где существует расплав, увеличивается, а где имеется пар – уменьшается.

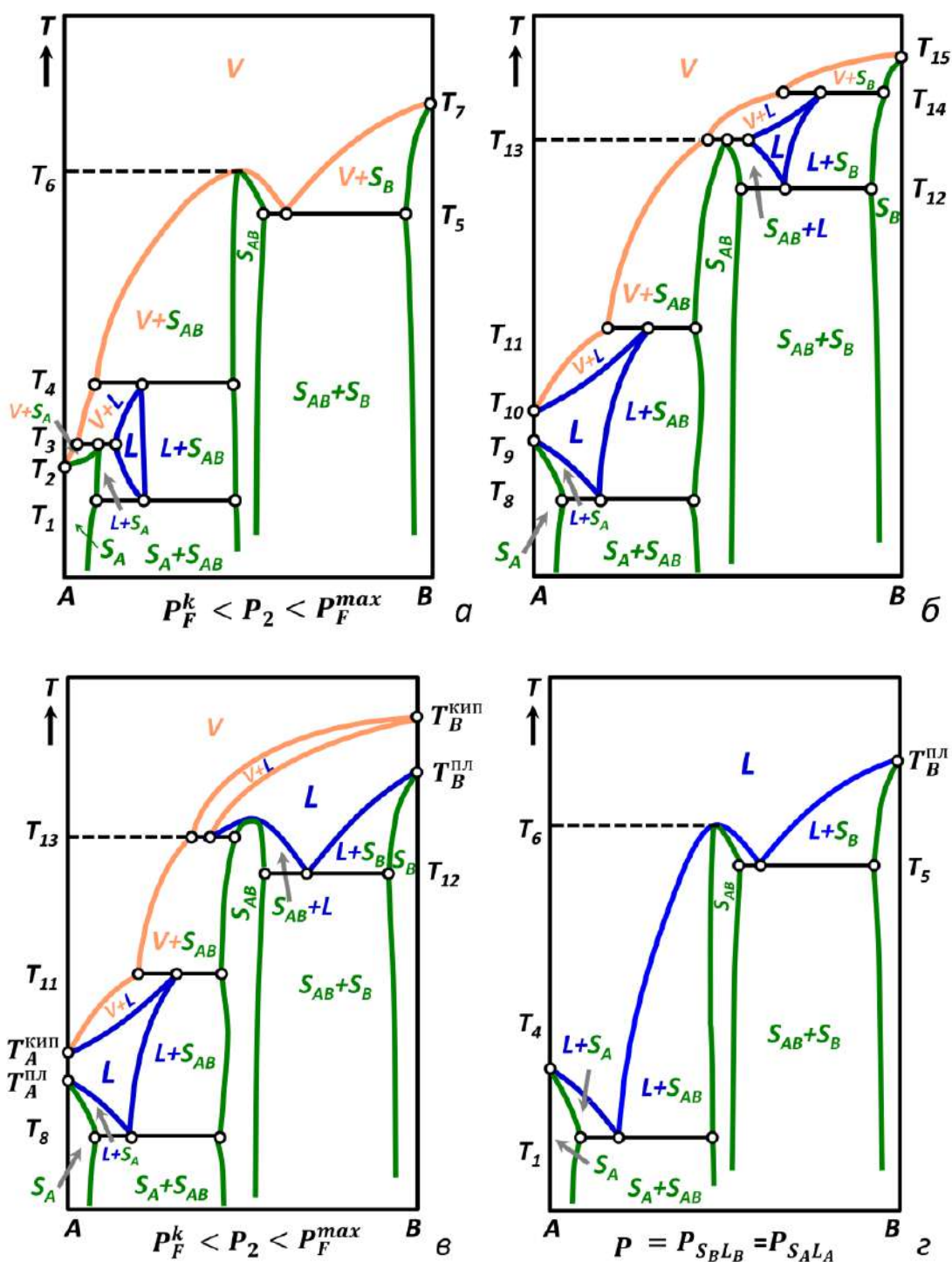


Рис. 5.4. $(T-x)_p$ -сечения $P-T-x$ диаграммы, изображенной на рис. 5.1:

$P_{Q1} < P_1 < P_{Q2}$ (а); $P_c^k < P_2 < P_m^k$ (б); $P_m^k < P_3 < P_m^{\max}$ (в); $P_4 > P_{SBLB}, P_{LAV_A} \cdot x_2^L$ (г)

В интервале температур $T_1 < T < T_4$ (рис. 5.4,а) фаза S_{AB} может находиться в равновесии с расплавом, но равновесные фазы имеют разный состав. В интервале температур $T_4 < T < T_6$ в равновесии могут находиться пар и фаза S_{AB} . Однако составы их совпадают лишь при температуре $T = T_6$. При повышении давления на $(T-x)_p$ -сечении

имеются аналогичные точки вплоть до $P = P_C^k$, выше которого конгруэнтная сублимация S_{AB} оказывается невозможной. Например, при давлении $P_C^k < P_2 < P_m^k$ и температуре $T = T_{13}$ (рис. 5.4,б) фаза S_{AB} конгруэнтно распадается на расплав L^{13} и пар V^{13} . С ростом давления область температур, где существует расплав, увеличивается, а где имеется пар – уменьшается.

При $P > P_{VLSAB}^{max}$ трехфазные равновесия с участием пара исчезают, а линии солидуса и ликвидуса на $(T-x)_P$ -сечении совпадают с аналогичными линиями на $T-x$ -проекции. Когда изобара пересекает (рис. 5.1,б) линию $L_A V_A$ при температуре более высокой, чем линию $S_B L_B$, то в системе $A-B$ минимальная температура кипения оказывается выше максимальной температуры плавления. В этом случае система ведет себя как **конденсированная**, то есть паровая фаза отсутствует (для всех $T > T_B$). Составы жидкости и твердой фазы при таком выбранном давлении совпадают в точке максимального плавления. Ее координаты определяют по координатам пересечения изобары с линиями $S_{AB}=L$ на $P-T$ и $P-x$ -проекциях (рис. 5.1,в).

Если же минимальная температура кипения окажется ниже максимальной температуры плавления, то система оказывается **неконденсированной**. При температуре $T < T_{m,B}$ в ней осуществляется равновесие расплав – пар.

5.6. Изотермические $(P-x)_T$ -сечения $P-T-x$ диаграммы

На рис. 5.5 изображено $(P-x)_T$ -сечение $P-T-x$ диаграммы (рис. 5.1) при температуре T_1 ($T_A < T_1 < T_{Q2}$). Трехфазные равновесия осуществляются в двух точках 18 и 19 на рис. 5.10 при давлениях, соответствующих пересечению изотермы $T = T_1$ и трехфазных линий. Составы равновесных фаз находят по точкам пересечения изотермы с линиями пара, ликвидуса и солидуса на $T-x$ -проекции (рис. 5.1,а): точке 19 на линии VLS_{AB} отвечают фазы состава V^{19} , L^{19} , S_{AB}^{19} , а точке 18 на линии $S_{AB}VS_B$ – фазы состава S_{AB}^{18} , V^{18} , S_B^{18} . Координаты двухфазных равновесий можно оценить по точкам пересечения изотермы с соответствующими двухфазными линиями (точку 20 – с линией $L_A V_A$; точку 17 – с линией $S_{AB} = V$, точку 16 – с линией $S_B V_B$). Очевидно также, что твердое соединение S_{AB} находится в равновесии с паром в некоторой области давлений, причем фазы S_{AB} и пар V имеют разный состав. Только в одной точке 17 их составы одинаковы. Таким образом, если нагревать соединение S_{AB} состава a или b (рис. 5.5) в условиях, когда пар непрерывно удаляется, то состав системы будет смещаться в направлении точки, соответствующей $P_{общ}^{min} = P^{17}$, где составы пара и фазы S_{AB} совпадают: $x_S = x_V$.

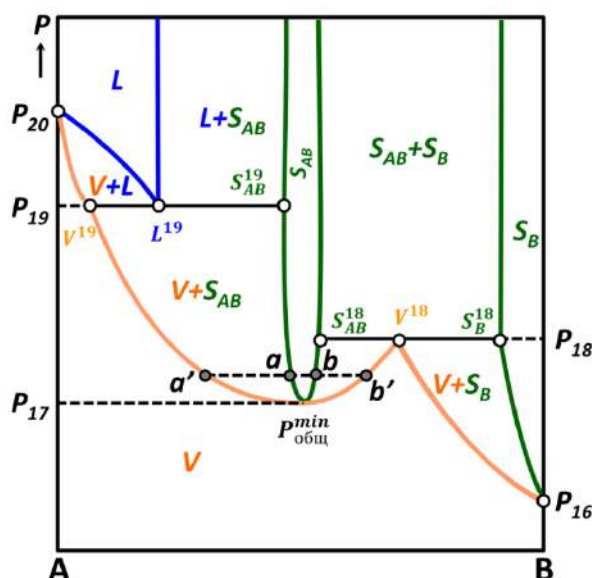


Рис. 5.5. $(P-x)_T$ -сечение $P-T-x$ диаграммы, изображенной на рис. 5.1

Так же как и для точки $T_{m,AB}^k$, ее положение обычно не соответствует стехиометрическому составу.

5.7. Типы $P-T-x$ диаграмм состояния систем, образующих конгруэнтно плавящееся соединение S_{AB}

Конгруэнтно плавящимся химическим соединением следует считать такое соединение, которое при максимальной температуре плавления $T_{m,AB}^{max}$ участвует в конгруэнтном процессе. При этом следует отметить, во-первых, то, что температура $T_{m,AB}^{max}$ превышает температуры соседних невариантных точек и, во-вторых, что составы расплава и твердой фазы совпадают при температуре конгруэнтного плавления $T_{m,AB}^k$, которая оказывается ниже, чем $T_{m,AB}^{max}$: $T_{m,AB}^k < T_{m,AB}^{max}$ (см. разделы 5.1.1 – 5.1.4). Имеет смысл рассмотреть основные типы $P-T-x$ диаграмм, образующих конгруэнтно плавящееся соединение.

Конкретный вид температурной зависимости состава фаз, участвующих в трехфазном процессе неизвестен. В соответствии с законами Гиббса – Коновалова в зависимости от взаимного положения сопряженных линий солидуса, ликвидуса, пара, а также невариантных точек их пересечения можно выделить четыре типа $P-T-x$ диаграмм систем, в которых конгруэнтно плавящееся соединение:

- 1) сублимируется и испаряется инконгруэнтно (рис. 5.6,а);
- 2) сублимируется конгруэнтно, испаряется конгруэнтно (рис. 5.6,б);
- 3) сублимируется конгруэнтно, испаряется инконгруэнтно (рис. 5.1);
- 4) сублимируется и испаряется конгруэнтно (рис. 5.6,в, г).

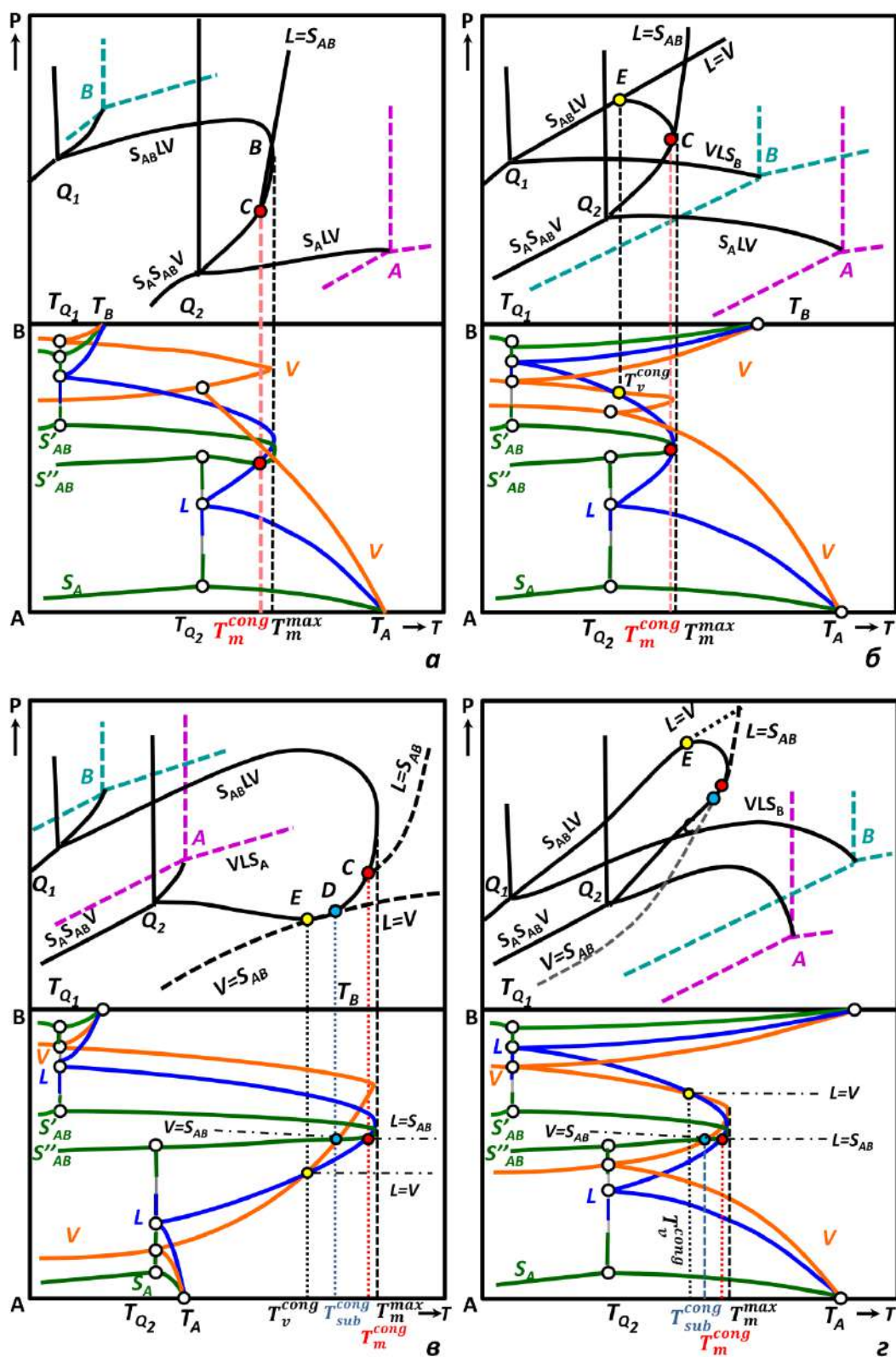


Рис. 5.6. P - T - и T - x -проекции P - T - x диаграммы двухкомпонентной системы, образующей химическое соединение S_{AB} : S_{AB} сублимируется и испаряется инконгруэнтно (а); S_{AB} сублимируется инконгруэнтно, испаряется конгруэнтно (б); S_{AB} сублимируется и испаряется конгруэнтно (в) и (г)

При $P > P_{VLS_{AB}}^{max}$ трехфазные равновесия с участием пара исчезают, а линии солидуса и ликвидуса на $(T-x)_P$ -сечении совпадают с аналогичными линиями на $T-x$ -проекции. Если изобара пересекает (рис. 5.1,б) линию $L_A V_A$ при температуре более высокой, чем линию $S_B L_B$, то в системе $A-B$ минимальная температура кипения окажется выше максимальной температуры плавления. В этом случае система ведет себя как **конденсированная**, то есть паровая фаза отсутствует (для всех $T > T_B$). Составы жидкости и твердой фазы при таком выбранном давлении совпадают в точке максимального плавления. Ее координаты определяют по координатам пересечения изобары с линиями $S_{AB}=L$ на $P-T$ и $P-x$ -проекциях (рис. 5.1,в).

Если же минимальная температура кипения окажется ниже максимальной температуры плавления, то система оказывается **неконденсированной**. При температуре $T < T_{m,B}$ в ней осуществляется равновесие расплав – пар.

Кроме рассмотренных, следует отметить еще три типа $P-T-x$ диаграмм двухкомпонентных систем, в которых конгруэнтно плавящееся соединение S_{AB} :

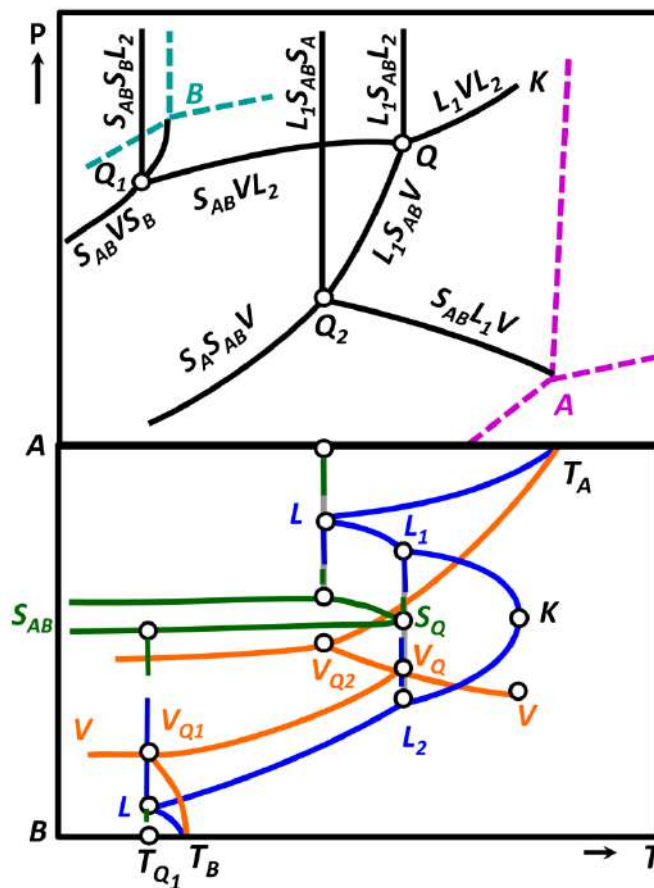


Рис. 5.7. $P-T$ - и $T-x$ -проекции $P-T-x$ диаграммы двухкомпонентной системы, в которой S_{AB} плавится с образованием двух расплавов разного состава

5) кристаллизуется по синтетической реакции (из двух жидкостей) или, другими словами, плавится с образованием двух жидкостей (рис. 5.7);

б) имеет две (α - S_{AB} и β - S_{AB}) полиморфные модификации: P - T - и T - x -проекции P - T - x диаграммы для пятого случая представлены на рис. 5.8.

Области гомогенности твердых фаз невелики и на рисунках не показаны. Область расслаивания в жидкой фазе захватывает трехфазную область $S_{AB} + L + V$, так что максимальная температура плавления $T_{m,AB}^{max}$ оказывается метастабильной. В инвариантной точке Q в равновесии находится твердая фаза S_{AB} , пар и две жидкости. Из нее выходят четыре линии трехфазного равновесия: $S_{AB}VL_2$, $L_1S_{AB}L_2$, $L_1S_{AB}L_2$, L_1VL_2 . Линия L_1VL_2 описывает температурную зависимость давления пара над расслаивающимися жидкостями. Она заканчивается в критической точке K . Линия $L_1S_{AB}L_2$ представляет барическую зависимость температуры равновесия фазы S_{AB} с несмешивающимися жидкостями L_1 и L_2 . Состав фаз, участвующих в моновариантных равновесиях, представлен на T - x -проекции.

P - T - и T - x -проекции P - T - x диаграммы двухкомпонентной системы для шестого случая представлен на рис. 5.8.

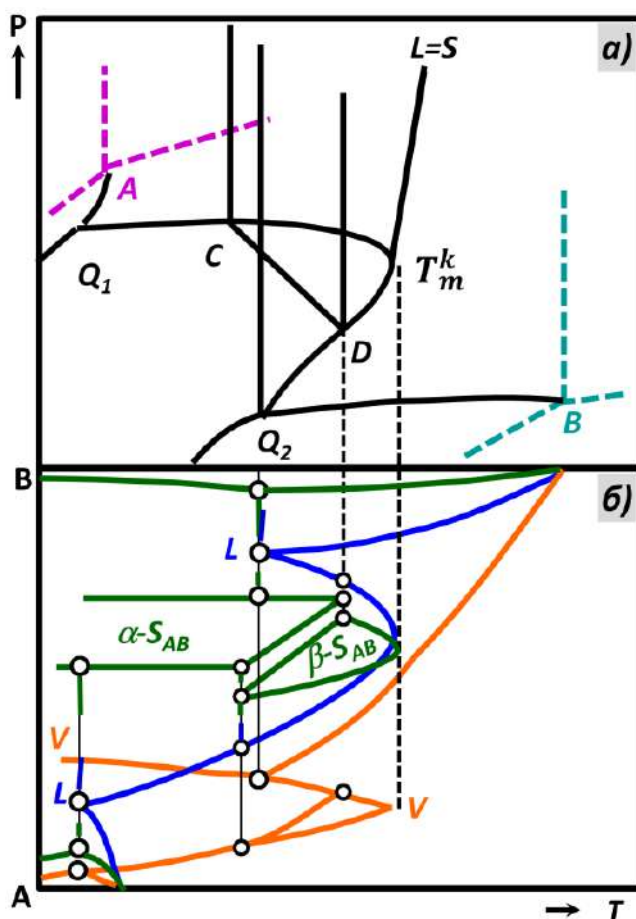


Рис. 5.8. P - T - (а) и T - x -проекции (б) P - T - x диаграммы двухкомпонентной системы: S_{AB} имеет две модификации

Низкотемпературная (α) и высокотемпературная (β) модификации сублимируются инконгруэнтно. По сравнению с P – T – x диаграммами типа 1–5 на линии трехфазного равновесия с участием фазы S_{AB} появляются две новые невариантные точки C и D , отвечающие равновесиям $V + L + S_{\alpha-AB} + S_{\beta-AB}$ и $S_{\beta-AB} + S_{\alpha-AB} + V + L$, соответственно.

5.8. P – T – x диаграмма двухкомпонентной системы, образующей инконгруэнтно плавящееся соединение S_{AB}

Инконгруэнтно плавящимся соединением S_{AB} следует называть такое соединение, которое при максимальной температуре плавления $T_{m,AB}^{max}$ участвует в инконгруэнтном фазовом процессе, например, $S_{AB} + S_B = V + L$ или $L + S_{AB} = V + S_A$ (рис. 5.9), причем температура $T_{m,AB}^{max}$ оказывается промежуточной между температурами соседних невариантных (трех- или четырехфазных) точек. Например, максимальная температура инконгруэнтного плавления T_P фазы S_{AB} оказывается ниже температуры T_B плавления компонента B , но выше температуры четырехфазной эвтектической точки Q : $T_Q < T_P < T_D$ (рис. 5.9).

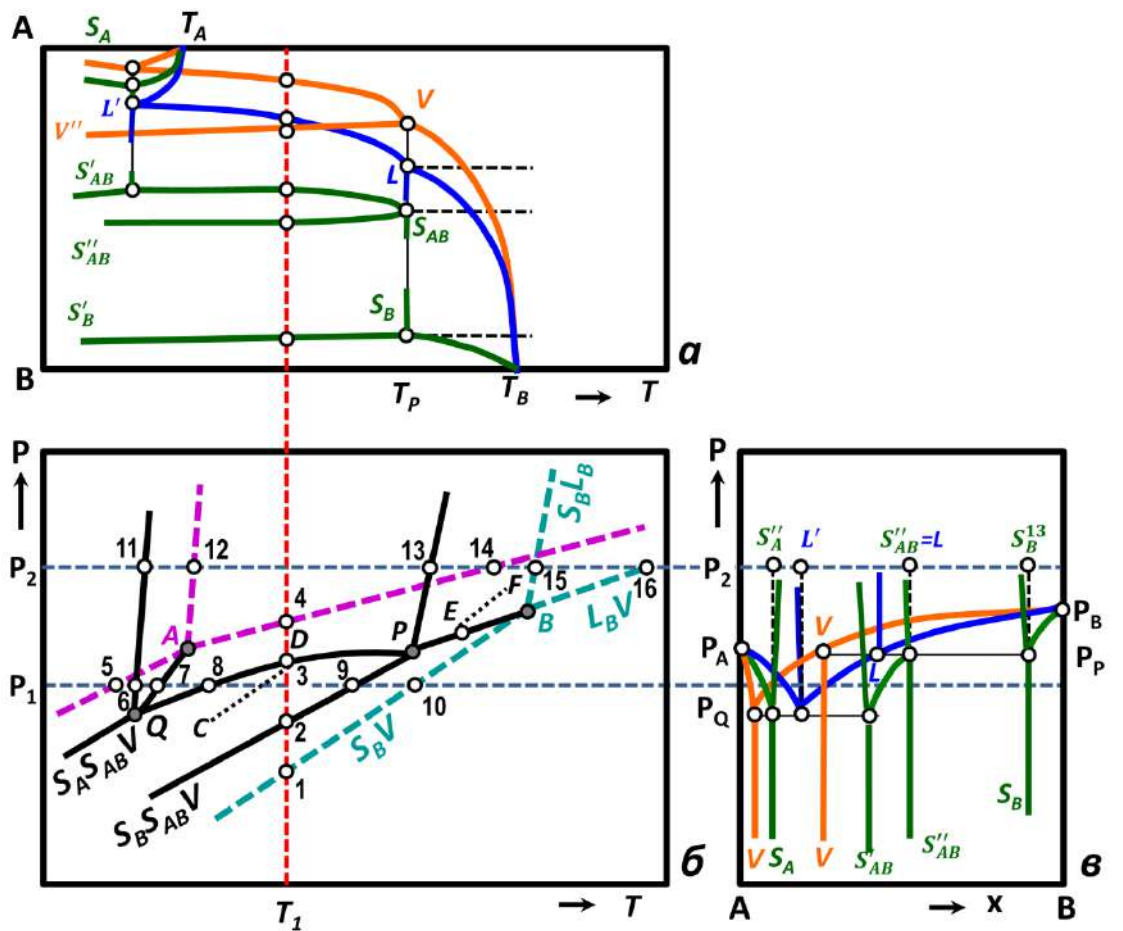


Рис. 5.9. T – x - (а), P – T - (б), P – x - (в) проекции P – T – x диаграммы двухкомпонентной системы, образующей инконгруэнтно плавящееся соединение

Точку, представляющую состав жидкости, участвующей в инконгруэнтном процессе плавления фазы S_{AB} , иногда называют **перитектической** или просто **перитектикой**.

Несмотря на то, что при максимальной температуре плавления инконгруэнтно плавящееся соединение участвует в инконгруэнтном процессе, при других температурах оно может участвовать в конгруэнтных процессах. Например, в интервале температур $T_Q < T < T_B$ фаза S_{AB} (рис. 5.9,а) участвует в конгруэнтных фазовых процессах $S_{AB} = V + L$.

Рассмотрим T - x -, P - T -, P - x -проекции, $(P-x)_T$ - и $(T-x)_P$ -сечения P - T - x диаграммы двухкомпонентной системы, образующей инконгруэнтно плавящееся химическое соединение. Будем считать, что экстремумы двухфазных равновесий $S + V$ и $L + V$ отсутствуют, причем давление насыщенного пара компонента A больше, чем давление насыщенного пара компонента B : $P_A^0 > P_B^0$. Температуры невариантных точек соответствуют неравенству $T_Q < T_{m,A} < T_{m,B}$.

5.8.1. T - x -проекция

На T - x -проекции (рис. 5.9,а) P - T - x диаграммы двухкомпонентной системы, образующей инконгруэнтно плавящееся химическое соединение, представлены твердые фазы S_A , S_B , S_{AB} , характеризующиеся небольшими областями гомогенности и температурами плавления T_A , T_B , T_P . Линии солидуса, ликвидуса и пара описывают температурную зависимость состава фаз, участвующих в трехфазных равновесиях: линии $T_B S_B$, $T_B L$, $T_B V$ – для равновесия $V L S_B$, линии $S_B S'_B$, $S_{AB} S''_{AB}$, $V V''$ – для равновесия $V S_{AB} S_B$, линии $V V'$, $L L'$, $S_{AB} S'_{AB}$ – для равновесия $V L S_{AB}$, линии $T_A V'$, $T_A L'$, $T_A S'_A$ – для равновесия $V S_A L$ и т.д. Так как $p_A^0 > p_B^0$, то пар обогащен компонентом A по сравнению с сосуществующими фазами. В сторону высоких температур из точек S'_A , S''_A , L'_A и L , S_{AB} , S_B развиваются штрихпунктирные линии. Они описывают температурную зависимость состава конденсированных фаз, участвующих в трехфазных равновесиях $S_A + S_{AB} + L$ и $S_{AB} + L + S_B$.

5.8.2. P - T - и P - x -проекции

На P - T -проекции (рис. 5.9,б) изображены линии моновариантных равновесий с участием компонентов: $S_A V_A$, $S_A L_A$, $L_A V_A$, $S_B V_B$, $S_B L_B$, $L_B V_B$, $V S_A L$ (линия AQ), $V L S_B$ (линия PB) и соединения S_{AB} : $V S_A S_{AB}$, $V L S_{AB}$, $V S_{AB} S_B$, $S_A L S_{AB}$, $L S_{AB} S_B$. Последовательность обозначения фаз, участвующих в трехфазных равновесиях, соответствует возрастающему содержанию компонента B , а конгруэнтная фаза записывается в середине. Форма ли-

ний трехфазного равновесия описывается уравнением (5.5).

Следует отметить, что линии $S_A L S_{AB}$, $V S_{AB} S_B$ и $S_B L_B$ имеют небольшой положительный наклон. Состав фаз, участвующих в указанных трехфазных равновесиях, на P – T -проекции (рис. 5.9,б) представлен штрихпунктирными линиями, которые начинаются в точках S'_A , L'_A , S'_A и L , S_B .

С помощью T -х- и P – T -проекций удобно проследить за **фазовыми процессами**. Рассмотрим, например, нагревание фазы S_{AB} в вакуумированном замкнутом объеме. Линия CD на рис. 5.9,б изображает температурную зависимость общего давления над фазой S_{AB} , исходный состав которой находится внутри области гомогенности. При температуре точки D (она совпадает с точкой 3) двухфазное равновесие $S_{AB} + V$ переходит в трехфазное $V^3 + L^3 + S_{AB}^3$. Далее давление изменяется по линии DP (рис. 5.9,б), а состав фаз – по линиям $V^3 V$, $L^3 L$, $S_{AB}^3 S_{AB}$ (рис. 5.1,а). В точке P подводимое тепло расходуется на превращение фазы S_{AB} в расплав L и фазу S_B и, в соответствии с правилом фаз (1.19) $c = 2 + 2 - 4 = 0$, температура и давление остаются постоянными. После исчезновения S_{AB} давление растет вдоль линии PE (рис. 5.19,б), а состав фаз изменяется по линиям VT_B , LT_B , $S_B T_B$ (рис. 5.9,а), при этом масса фазы S_B уменьшается, а масса пара увеличивается. В точке E фаза S_B исчезает и далее температурный ход давления для двухфазного равновесия $L + V$ представлен линией EF на рис. 5.9,б.

5.8.3. $(P-x)_T$ - и $(T-x)_P$ -сечения

Построение $(P-x)_T$ - и $(T-x)_P$ -сечений (рис. 5.10) проводится так же, как описано в разделах 2.4, 3.2, 5.5.

Давление и температуру неинвариантных точек определяют по пересечению изотерм и изобар с линиями моновариантного равновесия на P – T -проекции (рис. 5.9,б). Состав фаз, находящихся в равновесии, находят по координатам точек пересечения изобарических и изотермических сечений с линиями солидуса, ликвидуса и пара на T -х- или P -х-проекциях.

Рассмотрим, например, построение $(P-x)_T$ -сечения для $T_A < T_1 < T_B$. При изотермическом сжатии пара в системе наблюдаются четыре неинвариантных равновесия (рис. 5.19,б): $S_B V_B$ (точка 1), $V S_{AB} S_B$ (точка 2), $V L S_{AB}$ (точка 3) и $L_A V_A$ (точка 4).

С помощью T -х-проекции (рис. 5.9,а) находим составы равновесных фаз для точки 2: V^2 , S_{AB}^2 , S_B^2 ; для точки 3: V^3 , L^3 , S_{AB}^3 и далее соединяем сопряженные точки на $(P-x)_T$ -сечении (рис. 5.10,а) линиями солидуса и пара, например, точки P^4 и L^3 , S_{AB}^3 и S_{AB}^2 , S_B^2 и P_1 .

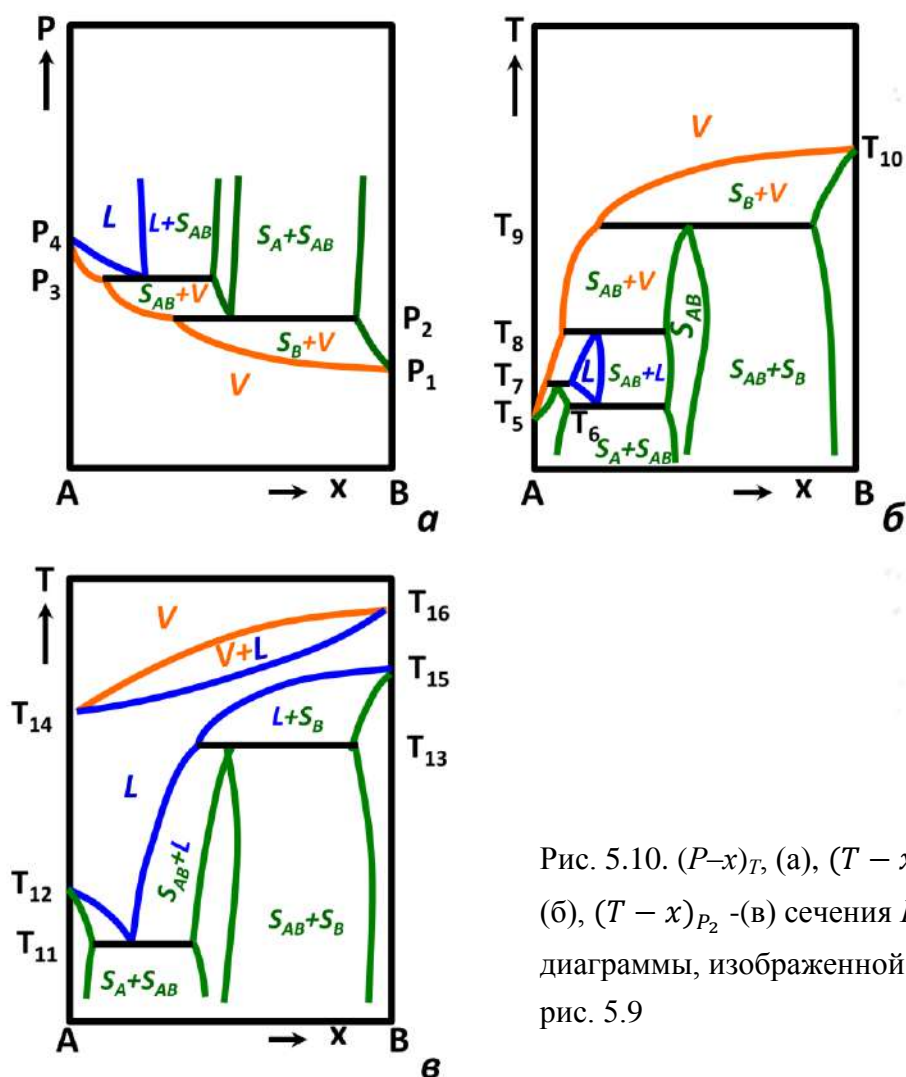


Рис. 5.10. $(P-x)_T$, (а), $(T-x)_{P_1}$ (б), $(T-x)_{P_2}$ - (в) сечения $P-T-x$ диаграммы, изображенной на рис. 5.9

Почти вертикальные линии, исходящие из точек L^3 , S_{AB}^3 , S_B^3 ограничены со стороны высоких давлений точками, координаты которых определяют по пересечению изотермы $T = T_1$ с линиями $S_A L_A$ и $S_A L S_{AB}$ на $P-T$ - и $T-x$ -проекциях. Аналогичным образом строят $(T-x)_P$ -сечения (рис. 5.9, б, в).

5.9. Типы $P-T-x$ диаграмм двухкомпонентных систем, образующих инконгруэнтно плавящееся соединение

В зависимости от свойств фаз и взаимного положения сопряженных линий солидуса, ликвидуса и пара возможны следующие типы $P-T-x$ диаграмм состояния двухкомпонентных систем, когда инконгруэнтно плавящееся химическое соединение S_A :

- 1) сублимируется и испаряется конгруэнтно;
- 2) сублимируется инконгруэнтно, испаряется конгруэнтно;
- 3) сублимируется конгруэнтно, испаряется конгруэнтно;
- 4) сублимируется конгруэнтно, испаряется инконгруэнтно.

В первом случае (рис. 5.11,а) пар существенно обогащен летучим компонентом *A*. Во втором случае (рис. 5.12) в паре повышается содержание компонента *B*, а для равновесия *L + V* имеется экстремум (минимум давления, максимум температуры).

В третьем случае (рис. 5.12) в паре увеличивается количество молекул A_nB_m , содержащих компонент *B*, двухфазные равновесия *L + V*, $S_{AB} + V$ имеют экстремум давления и температуры, и линия пара пересекает сопряженные с ней линии ликвидуса и солидуса. В четвертом случае экстремум давления и температуры для равновесия $S_{AB} + V$ сохраняется, а для равновесия *L + V* исчезает.

Кроме перечисленных, существуют системы, в которых химические соединения находятся в устойчивом состоянии лишь в определенной области температур и давлений. *T*-*x*- и *P*-*T*-проекции *P*-*T*-*x* диаграммы такой системы представлены на рис. 5.12 и 5.13, когда выполняются неравенства: $T_{m,A} > T_{P1} > T_{m,B} > T_Q > T_{P2}$ и $p_B^0 > p_A^0$.

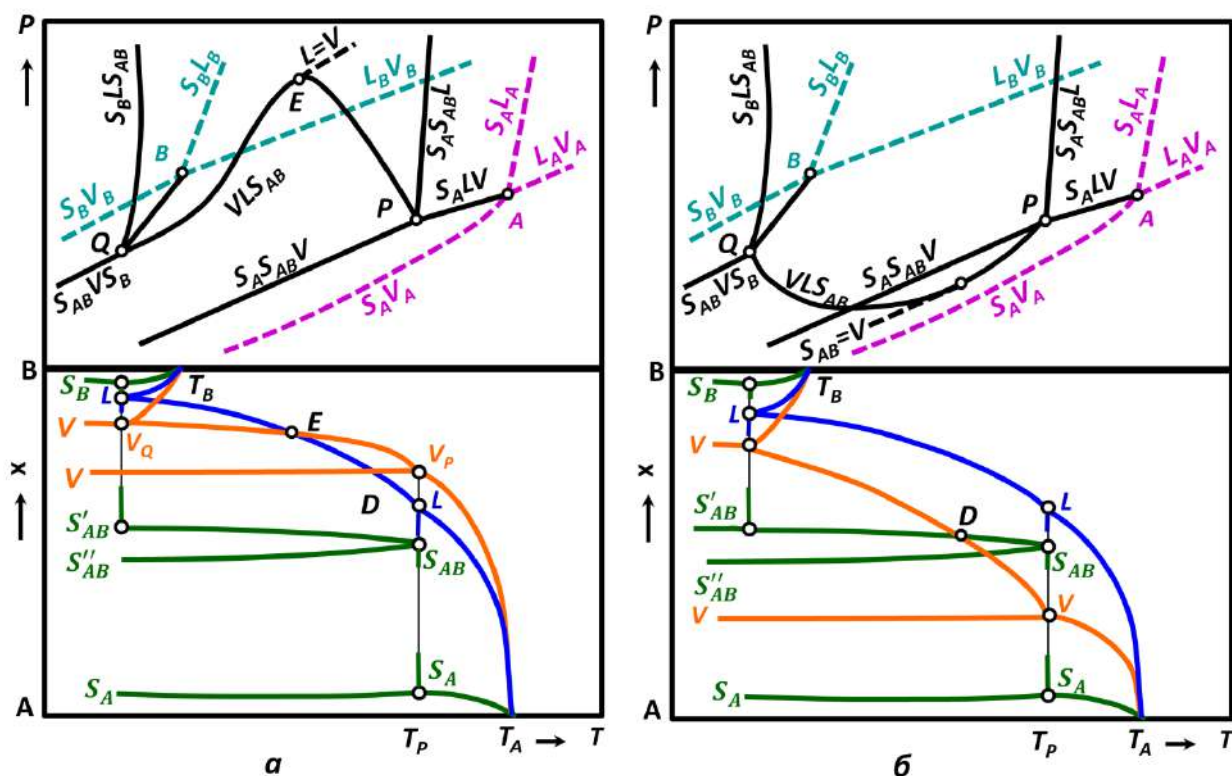


Рис. 5.11. *T*-*x*- (а) и *P*-*T*- (б) проекции *P*-*T*-*x* диаграммы двух компонентной системы, образующей инконгруэнтно плавящееся соединение: S_{AB} сублимируется инконгруэнтно, испаряется конгруэнтно (а); сублимируется конгруэнтно, испаряется инконгруэнтно (б)

В этом случае возникают три новые неинвариантные точки, представляющие следующие четырехфазные равновесия: перитектическая точка $P_1 - S_A S_{AB} L V$, эвтектическая точка $Q - S_{AB} L V S_B$, перитектическая точка $P_2 - S_A S_{AB} V S_B$. Указанные точки образуют на *P*-*T*-проекциях треугольник, отвечающий области устойчивости фазы S_{AB} .

При температуре $T = T_{P_1}$ происходит перитектическая фазовая реакция $S_A + S_{AB} = L + V$, а при температуре $T = T_{P_2}$ фазовая реакция $S_A + S_{AB} = V + S_B$. Если температуры отвечают условию $T_{m,A} > T_{P_1} > T_{m,B} > T_{P_2} > T_Q$, то при $T = T_{P_2}$ наблюдается так называемое обращенное плавление фазы S_{AB} : $S_{AB} + S_A = L + V$.

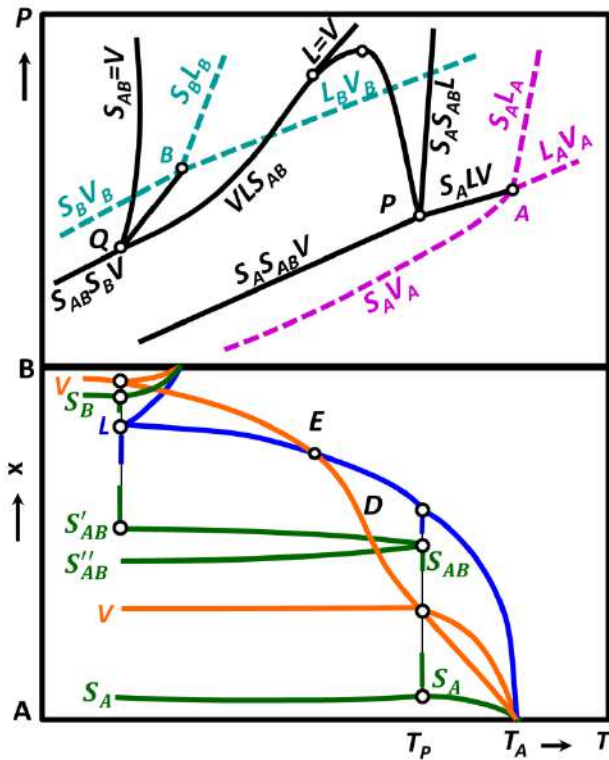


Рис. 5.12. S_{AB} сублимируется и испаряется конгруэнтно

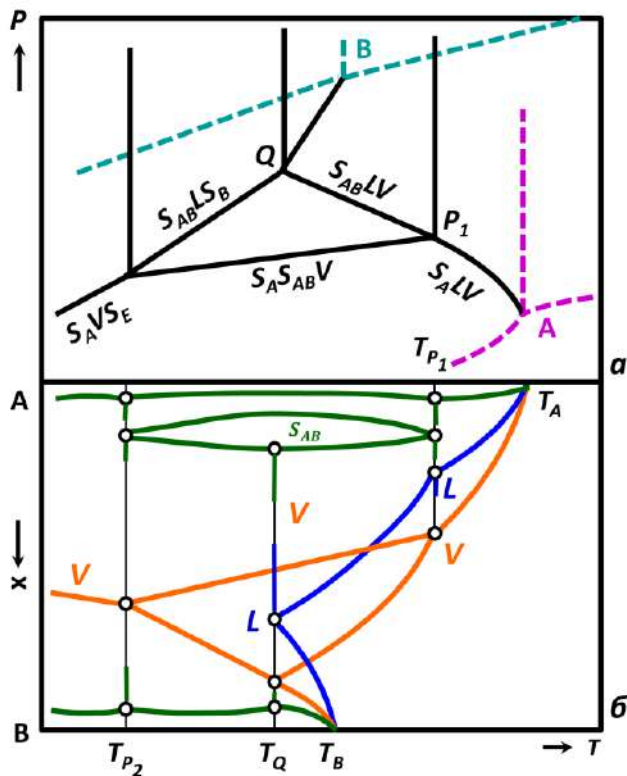


Рис. 5.13. P - T - (а) и T - x - (б) проекции P - T - x диаграммы двухкомпонентной системы, в которой S_{AB} существует в ограниченной области температур и давлений

Следует отметить, что рассматриваемый вид диаграмм может наблюдаться и в системах, образующих конгруэнтно плавящееся соединение.

6. ДИАГРАММА ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ – ТЕМПЕРАТУРА – СОСТАВ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙ СОЕДИНЕНИЕ S_{AB}

Важность исследования диаграмм парциальных давлений обусловлена следующими обстоятельствами.

1. Эксперименты показывают, что парциальные давления p_i компонентов над твердым нестехиометрическим соединением S_{AB} зависят не только от температуры, но и от состава. $p_i = f(x, T)$. Таким образом, равновесие пар – кристалл является бивариантным, что доказывает наличие области гомогенности твердой фазы. Состав кристаллов S_{AB} , выращенных из расплава, соответствует линии солидуса, то есть максимальной концентрации растворенных компонентов. Для получения кристаллов, состав которых находится внутри области гомогенности, их необходимо отжигать или выращивать из пара, в котором фиксированы парциальные давления компонентов. Таким образом, измерение концентрационной и температурной зависимости парциальных давлений $p_i = f(x, T)$ необходимо для определения условий регулирования состава кристаллов нестехиометрических соединений.

2. Такие данные необходимы для получения информации о молекулярном составе равновесных фаз, в частности, о процессах образования преобладающих атомных дефектов в кристалле (см. раздел 11).

3. Величины парциальных давлений нужны для определения линий пара при построении P – T – x диаграмм.

4. Для определения пересыщений для создания и развития зародышей (центров кристаллизации) новой фазы при синтезе из пара как питающей среды.

6.1. Изотерма химической реакции. Пересыщение

Синтез – процесс превращения питающей среды в необходимое вещество. Процесс может быть описан с помощью изотермы химической реакции

$$(\Delta G)_{p, T} = -RT \ln K + RT \ln \frac{\prod_j a_j^{v_j}}{\prod_i a_i^{v_i}},$$

где $(\Delta G)_{p, T}$ – изменение энергии Гиббса превращения некоторого числа молей i -х исходных веществ в определенное количество молей j -х конечных продуктов, R –

универсальная газовая постоянная, T – температура, $K = \left(\frac{\prod_j a_j^{v_j}}{\prod_i a_i^{v_i}} \right)_{\text{равн}}$ – константа равно-

весия, второе слагаемое $RT \ln \frac{\prod_j a_j^{v_j}}{\prod_i a_i^{v_i}}$ – функция, описывающая текущий состав исходной смеси, $\prod_i a_i$ и $\prod_j a_j$ – произведения активностей i -х исходных веществ и j -х конечных продуктов, v_i и v_j – стехиометрические коэффициенты. Величина $\Delta G_{p,T}$ характеризует меру удаленности системы от состояния равновесия. При анализе кинетики процессов разность функций, описывающих текущий и равновесный составы смесей, то есть величину $\Delta G_{p,T}$ можно рассматривать как характеристику пересыщения.

Для описания процесса образования и развития центров кристаллизации при синтезе соединений из газовой фазы активности a_i и a_j в уравнении изотермы необходимо заменить на соответствующие парциальные давления p_i и p_j . В связи с этим рассмотрим $(p_i-x)_T$ - диаграммы или концентрационную зависимость парциальных давлений компонентов над твердой фазой S_{AB} и в соседних с ней гетерогенных областях (рис. 6.1).

6.2. Концентрационная зависимость парциальных давлений компонентов в области гомогенности твердой фазы S_{AB} . $(p_i-x)_T$ - и $(P_{\text{общ}}-x)_T$ -сечения

Предположим, что пар в системе состоит из молекул $A_n B_m$, B_2 и атомов A .

Процессу сублимации твердой фазы S_{AB} соответствует независимый переход различных частиц между фазами:

$$A_n B_{m, \text{ТВ}} = A_n B_{m, \text{газ}} ; \quad K_1 = p_{A_n B_m} \quad (6.1)$$

$$A_n B_{m, \text{ТВ}} = n A_{\text{газ}} + \frac{m}{2} B_{2, \text{газ}} ; \quad K_{A_n B_m} = p_A^n \cdot p_{B_2}^{m/2} = \exp(2\Delta G_f^0 / RT), \quad (6.2)$$

где ΔG_f^0 – энергия Гиббса (Γ атом) образования твердой фазы $\frac{A_n}{n+m} \frac{B_m}{n+m}$ из газообразных компонентов при 1 атм.

В областях $S_A + V + S_{AB}$ и $S_{AB} + L + V$, в соответствии с правилом фаз (1.19) $c = k+2-r-\alpha = 2+2-3-1 = 0$ парциальные давления не зависят от состава, поэтому при $T = \text{const}$

величины p_A , p_{B_2} и $p_{A_nB_m}$ оказываются постоянными. Величины парциальных давлений в гетерогенных областях S_AVS_{AB} и $S_{AB}LV$ обозначены соответственно одним или двумя штрихами и не зависят от состава.

В соответствии с критерием стабильности фазы $\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x}\right)_{P,T} > 0$ [6] в области гомогенности фазы S_{AB} с увеличением содержания компонента **В** величина $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln p_B$ увеличивается, а величина $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln p_A$ уменьшается. При незначительной растворимости компонентов можно считать, что парциальное давление p_A в области $S_A + V + S_{AB}$ совпадает с давлением пара чистого компонента $p_A = p_A^0$ и тогда $p_{B_2}^{m/2} = K_{A_nB_m} \cdot (p_A^0)^{-n}$.

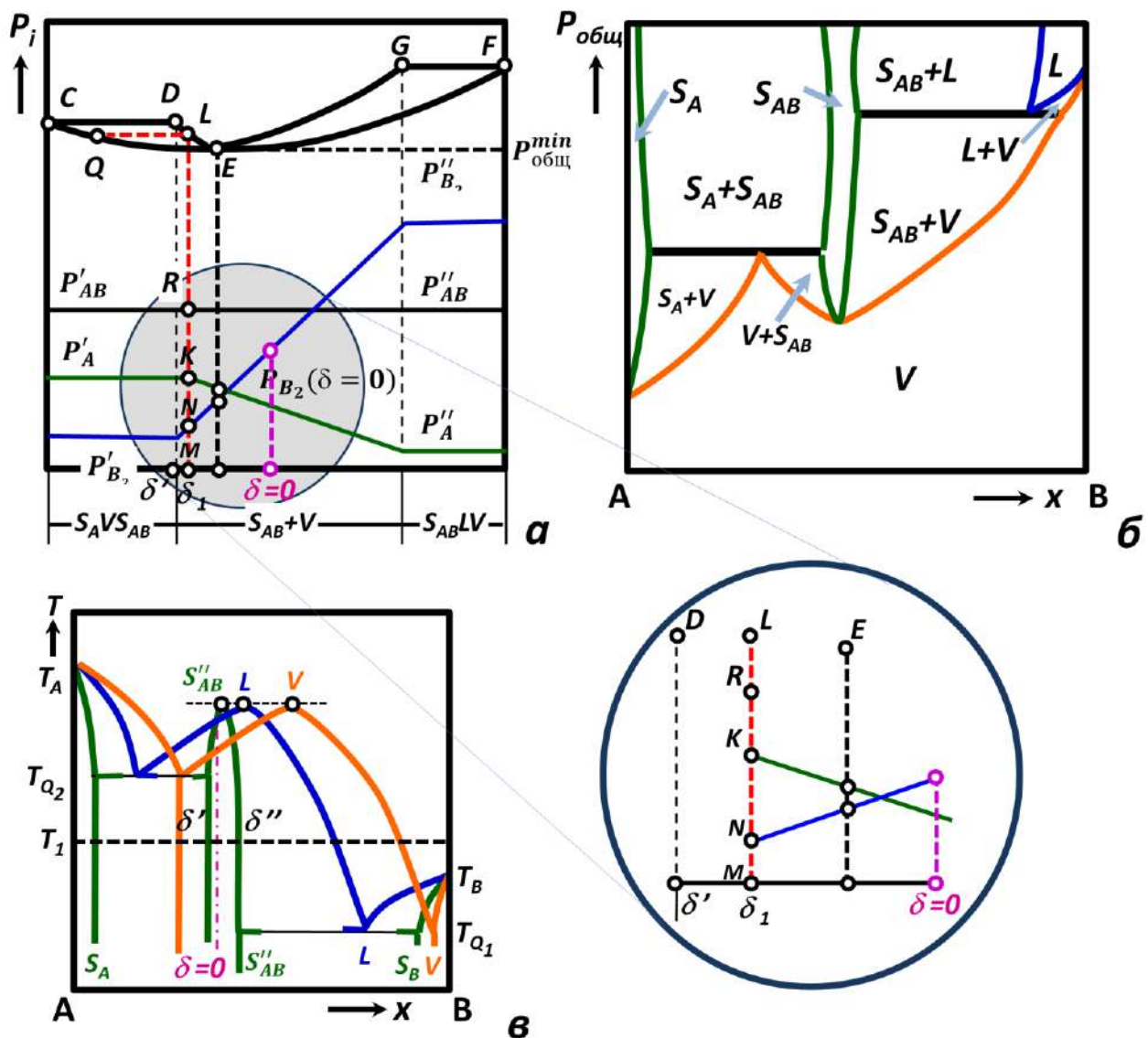


Рис. 6.1. $(p_i-x)_T$ (а) и $(P_{общ}-x)$ (б) сечения и часть $T-x$ проекции (в)

В области гомогенности сумма $n\mu_A + m\mu_B = \mu_{A_nB_m}$, а значит, и $p_{A_nB_m}$ практически от состава не зависят. Однако разность $n\mu_A - m\mu_B = \frac{\partial G}{\partial \delta}$, которая характеризует темп изменения концентрационной зависимости энергии Гиббса, не равна нулю. Следовательно, парциальные давления компонентов существенно изменяются.

Общее давление пара (на рис. 6.1,а оно представлено правой ординатой) для данного состава твердой фазы равно сумме парциальных давлений, поэтому например, для состава δ_1 общее давление равно отрезку ML , который представляет сумму отрезков MN , MK и MR , представляющих парциальные давления P_{B_2} , P_A и $P_{A_nB_m}$ соответственно. Линия $DLEG$ описывает зависимость общего давления пара от состава твердой фазы S_{AB} . Для перехода к диаграмме $(P_{общ}-x)_T$ (см., например, рис. 5.5) необходимо рассчитать соответствующий состав пара X^V , который находится по формуле

$$X^V = \frac{\text{общее_число_атомов_В}}{\text{общее_число_атомов_А} + \text{общее_число_атомов_В}} = \frac{p_{B_2} + p_{A_nB_m}}{p_{B_2} + p_{A_nB_m} + p_A}$$

Подставляя в это выражение величины P_{B_2} , P_A , P_{AB} , которые для состава δ_1 численно равны отрезкам MM , MK и MR , и откладывая полученное отношение по оси абсцисс, находим фигуративную точку Q . Она отвечает составу пара, находящегося в равновесии с твердой фазой состава δ_1 . Аналогично строятся другие точки линии пара $CQEF$, которая описывает состав пара над твердой фазой. Таким образом, двухфазное равновесие $S_{AB} + V$ на рис. 6.1,а представлено двумя линиями – пара (линия $CQEF$) и солидуса (линия $DLEG$), каждая из которых изображает барическую зависимость состава фаз, находящихся в равновесии. Линии солидуса и пара касаются в единственной точке (при данной температуре) E , где составы фаз совпадают, а давление оказывается минимальным.

6.3. Достаточные условия конгруэнтной сублимации соединения S_{AB}

Зависимость парциальных давлений, а также общего давления $P_{общ}$ от состава фазы S_{AB} представлена на рис. 6.1,а. Минимум общего давления $P_{общ} = p_A + p_{B_2}$ возникает в результате того, что с ростом содержания компонента B в твердой фазе увеличение величины P_{B_2} не компенсирует уменьшения величины p_A . В соответствии со вторым законом Коновалова, минимуму общего давления отвечает равенство состава фаз:

$x^S = x^V$. И наоборот, если фаза S_{AB} сублимируется конгруэнтно, то есть $x^S = x^V$, то в этой двухфазной системе имеется минимум общего давления.

Из уравнений (6.1), (6.2) при $n = m = 1$ следует, что

$$AB_{mв.} = A_{\text{пар}} + 1/2 B_{2, \text{пар}}; \quad K_{AB} = p_A \cdot p_{B_2}^{1/2} \quad (6.3)$$

$$P_{\text{общ}} = p_A + p_{AB} + p_{B_2} \quad (6.4)$$

Из достаточных условий экстремума общего давления $\left(\frac{dP}{dp_{B_2}} \right)_T = 0$ и $\left(\frac{dP}{dp_A} \right)_T = 0$

и, выражая $P_{\text{общ}}$ с помощью (6.3) через p_A и p_{B_2} , можно получить, что минимуму общего давления отвечает условие:

$$2(p_{B_2})_{\min} = (p_A)_{\min} = 2^{1/3} \cdot K_{AB}^{2/3}, \quad (6.5)$$

где K_{AB} – константа равновесия реакции (6.3), или

$$2(p_{B_2})_{\min} = (1 + 4\delta)(p_A)_{\min} + 2\delta p_{AB}, \quad (6.6)$$

если принять во внимание отклонение от стехиометрии δ .

Из условий экстремума общего давления следует, что для определения условий конгруэнтной сублимации соединения S_{AB} достаточно:

1. Измерить общее давление пара над твердой фазой (P_1) и в соседних с ней гетерогенных областях (P_2, P_3). Если первое давление будет меньше, чем второе и третье $P_1 < P_2$ и P_3 , то фаза S_{AB} сублимируется конгруэнтно.

2. Измерить или рассчитать парциальные давления компонентов. Если выполняются соотношения (6.5), (6.6) и область гомогенности включает состав $x^S = x^V$, то фаза S_{AB} также сублимируется конгруэнтно.

Величины $(p_{B_2})_{\min}$ и $(p_A)_{\min}$ имеют большое практическое значение для фиксирования состава пара при отжиге кристаллов **AB** с целью регулирования их стехиометрии. Отжиг обычно проводят в замкнутой ампуле. В одном ее конце при температуре T_1 помещают кристаллы **AB**, а в другом конце при температуре $T_2 < T_1$ – компонент **A** или **B**. Поскольку температурная зависимость давления пара компонентов известна:

$\lg p = -\frac{A}{T_2} + B$, то температура T_2 холодного конца ампулы определяет давление пара

соответствующего компонента над отжигаемым кристаллом. Выбор же компонента определяется следующим образом: давление пара компонента, фиксирующего состав пара, должно быть больше, чем его давление, отвечающее конгруэнтной сублимации:

$(p_i)_{\text{прилож}} > (p_i)_{\text{min}}$. В противном случае величина $(p_i)_{\text{прилож}} \leq (p_i)_{\text{min}}$ при температуре $T = T_1$ будет определяться не температурой холодной точки, а температурой отжига кристалла.

При конгруэнтной сублимации состав пара и твердой фазы совпадают, и при подведении теплоты процесс продолжается до исчезновения твердой фазы.

Если сублимация инконгруэнтная, то в процессе нагревания исходной твердой фазы состав пара обогащается одним из компонентов, и появляется новая твердая фаза, например,

$$AB_{\text{тв}} = A_{\text{тв}} + B_{\text{пар}} \quad (6.7)$$

6.4. Температурная зависимость парциальных давлений p_i над твердой фазой S_{AB} . p_i - T -проекция p_i - T - x диаграммы

Рассматривая $(p_i-x)_T$ -сечение (рис. 6.1,а) при разных температурах, когда пар состоит из молекул AB , B_2 и атомов A , нетрудно получить $(p_{B_2}-T)$ - и (p_A-T) -проекции p_i - T - x диаграммы. В координатах $\ln p - 1/T$ эти диаграммы представлены на рис. 6.2 и 6.3.

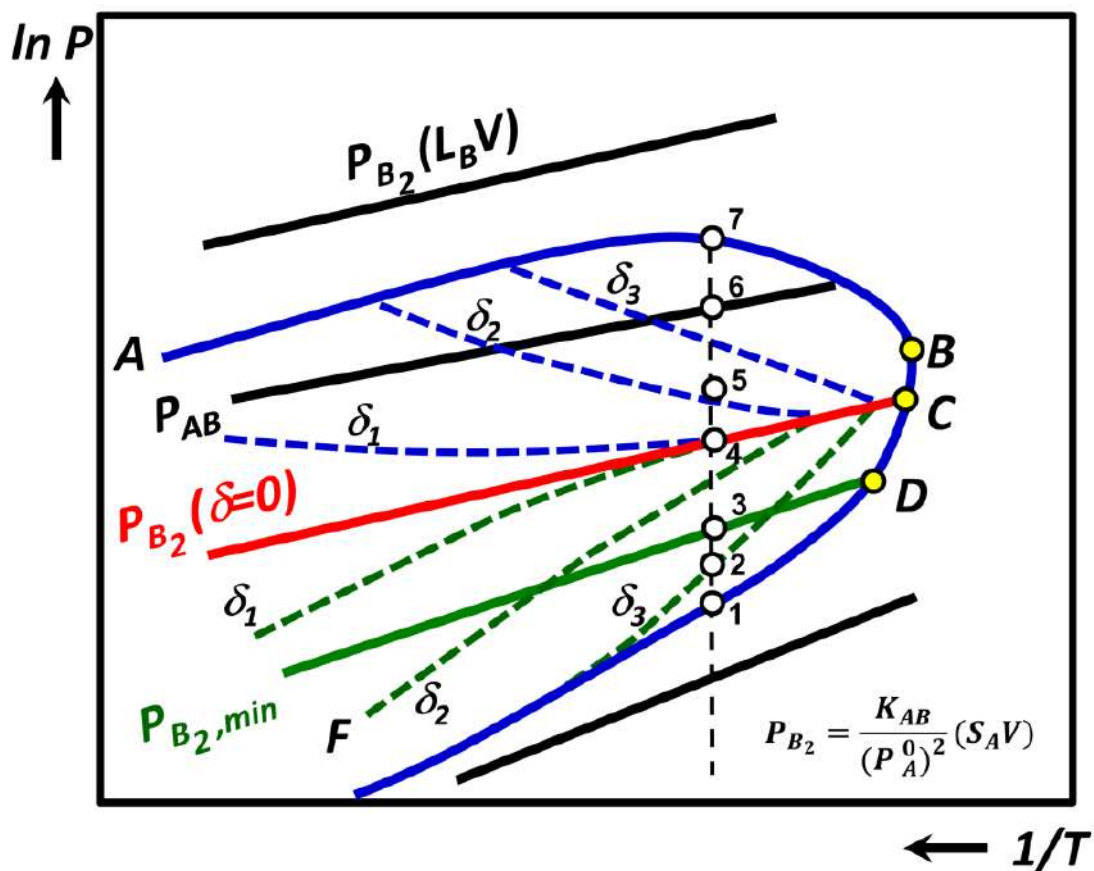


Рис. 6.2. p_{B_2} - T диаграмма

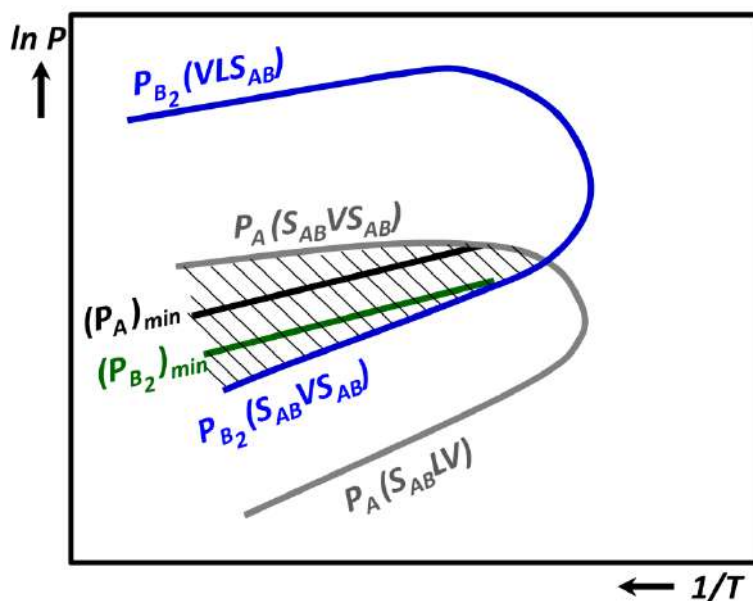


Рис. 6.3. p_A - T диаграмма

Цифрами обозначены величины p_{B_2} , отвечающие гетерогенным областям S_A+V+S_{AB} (точка 1), $S_{AB}+L+V$ (точка 7), минимальному общему давлению $(p_{B_2})_{min}$ (точка 3), некоторому составу фазы δ_3 (точка 2) фазы S_{AB} , условию $p_i = p_{AB}$ (точка 6). Линия ABC на рис. 6.2 описывает температурную зависимость парциального давления P_{B_2} в гетерогенной области $S_{AB} + L + V$. Линии CDF – аналогичную зависимость в области $S_A + V + S_{AB}$. В первом случае фаза S_{AB} обогащена компонентом B , а во втором – компонентом A по сравнению со стехиометрическим составом $\delta = 0$.

Линия трехфазного равновесия со стороны высоких давлений ограничена линией $p_{B_2}^0(L_BV)$, описывающей температурную зависимость давления пара чистого компонента, а со стороны низких давлений – линией $p_{B_2}^0(S_AV)$, определяемой по давлению пара чистого компонента A с помощью выражения (6.2).

Линия p_{AB} представляет температурную зависимость парциального давления молекул AB , а линии $(P_{B_2})_{\delta=0}$ и $(P_{B_2})_{min}$ – аналогичные зависимости, отвечающие стехиометрическому составу $\delta = 0$ и минимуму общего давления. Пунктирные линии на рис. 6.2 описывают концентрационную и температурную зависимости P_{B_2} над фазой S_{AB} с различным отклонением состава от стехиометрического.

Области, ограниченные трехфазными линиями на рис. 6.2, 6.3, соответствуют равновесию пар + кристалл S_{AB} . В тех случаях, когда трехфазные линии перекрываются, могут осуществляться условия (6.5) – (6.6) конгруэнтной сублимации. Температурная зависимость парциальных давлений $(p_A)_{min}$ и $(P_{B_2})_{min}$, отвечающих минимуму общего давления, рассчитываются с помощью соотношения (6.5).

Рассмотренные диаграммы парциальное давление p_i – температура (T) – состав (или отклонение от стехиометрии) имеют важное значение для физико-химического обоснования условий синтеза материалов с заданным составом, а следовательно, заданными свойствами. Для получения кристаллов с избытком компонента B ($\delta > 0$) фиксируемые давления P_{B_2} должны отвечать диапазону $(P_{B_2})^4$ (точка 4) $< P_{B_2} < (P_{B_2})^7$ (точка 7), а с избытком компонента A ($\delta < 0$) диапазону P_{B_2} (точка 1) $P_{B_2} < (P_{B_2})^3$ (точка 3).

Если $\delta > 0$ соответствуют дырочной, а $\delta < 0$ – электронной проводимости, то, меняя в процессе синтеза (отжига или кристаллизации) $(p_{B_2})_{фикс}$, можно получить $p - n$ переход.

При отжиге кристаллов с целью регулирования стехиометрии фиксируемое давление $(p_i)_{фикс}$ компонента должно отвечать двум условиям:

$$(p_i)_{фикс} > (p_i)_{min} \quad (6.8)$$

$$p_i \text{ (точка 1)} < (p_i)_{фикс} \text{ (точка 7)} \quad (6.9)$$

При нарушении условия (6.8) состав пара будет фиксироваться температурой синтеза $T = T_1$, а не температурой $T_2 < T_1$, при которой находится компонент, фиксирующий состав пара. Нарушение условия (6.5), например, при $(p_{B_2})_{фикс} > p_{B_2}$ (точка 7), приводит к расплавлению отжигаемого кристалла. В обоих случаях система оказывается нерегулируемой, а направленный синтез невозможен.

7. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В соответствии с правилом фаз, состояние трехкомпонентной системы определяется четырьмя независимыми параметрами – температурой T , давлением P и мольными долями x и y двух компонентов. Таким образом, геометрически фазовые соотношения могут быть представлены в четырехмерном пространстве $P-T-x-y$. Такую диаграмму удобно анализировать с помощью четырех трехмерных проекций $T-x-y$, $P-T-y$, $P-T-x$ и $P-x-y$. В каждой из них двухфазные равновесия представлены некоторым объемом, а трехфазные – совокупностью трех поверхностей солидуса, ликвидуса и пара. Ограничимся рассмотрением $T-x-y$ -проекций $P-T-x-y$ диаграмм конденсированных систем, то есть систем, в которых максимальная температура плавления оказывается ниже минимальной температуры кипения и поэтому пар отсутствует [6,10,13,14, 15].

7.1. Типы твердых фаз в трехкомпонентных системах

Возможны четыре типа твердых фаз в трехкомпонентной системе.

I. Твердые растворы на основе компонентов A , B и C . Если A , B и C являются изоэлектронными и кристаллохимическими аналогами, то образуются непрерывные растворы, например, в системах германий – олово – кремний, сера – селен – теллур.

II. Твердые растворы на основе изовалентных бинарных соединений A_aC_b и B_cC_d , где $a/b = c/d$ со статистическим распределением изовалентных катионов, например, $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Cd_xHg_{1-x}Te$ или анионов ($PbS_{1-x}Te_x$, $CdSe_{1-x}Te_x$). В таких фазах возможно упорядочение, фазовые переходы первого ($PbS_{1-x}Te_x$) и второго ($Cd_xHg_{1-x}Te$) рода (расслаивание). Малые концентрации одного из соединений соответствуют **изовалентному легированию**. В качестве анионов могут выступать группировки атомов, например, тетраэдры SiO_4 в минерале оливине $(Fe_{1-x}Mg_x)_2SiO_4$.

III. Твердые растворы и тройные соединения на основе неизовалентных бинарных соединений A_aC_b и B_cC_d , где $a/b \neq c/d$. Малые концентрации одного из соединений соответствуют **гетеровалентному легированию**. При высоких концентрациях возможно упорядочение, расслаивание и образование тройных химических соединений, например, в системе $Zn-Se-Ga$: $ZnSe + Ga_2Se_3 = ZnGa_2Se_3$, когда возникают кристаллические узлы трех типов Zn_{Zn} , Cd_{Cd} и Se_{Se} .

IV. Твердые растворы и химические соединения на основе двух двухкомпонентных соединений одного элемента с различной валентностью $A_aC_b - A_cC_d$, где $a/b \neq c/d$. Например, в трехкомпонентной системе $Fe(II)-Fe(III)-O$ образуются соединения FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

7.2. Характеристики состава трехкомпонентных твердых фаз

Стехиометрия, то есть соответствие закону кратных отношений, в трехкомпонентных системах характеризует отношение эквивалентного числа неметаллических $(1 - y)$ и металлических y атомов. Для твердых фаз со структурой типа $NaCl$: $\frac{1-y}{y} =$

1:1, со структурой CaF_2 : $\frac{1-y}{y} = 1:2$, со структурой $CaTiO_3$: $\frac{1-y}{y} = 2:3$.

Отклонением от стехиометрии (Δ) можно назвать разность отношений эквивалентного числа атомов неметаллов и металлов в реальном и стехиометрическом кристалле. Например, для твердого раствора $(Pb_{1-z}Sn_z)_{1-y}Te_y$.

$$\Delta = \frac{y}{1-y} - 1 = \frac{2y-1}{1-y}.$$

Обычно $y \cong 0,5$ и $\Delta \sim 0$ и поэтому формулу $(\text{Pb}_{1-z}\text{Sn}_z)_{1-y}\text{Te}_y$ $(\text{Pb}_{1-z}\text{Sn}_z)_{1-y}\text{Te}_y$ записывают в виде $\text{Pb}_{1-z}\text{Sn}_z\text{Te}$. Отклонение от стехиометрии связано с образованием атомных дефектов и обуславливает концентрацию основных носителей заряда.

7.3. T - x - y диаграмма трехкомпонентной системы A - B - C с неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах

7.3.1. Строение пространственной T - x - y диаграммы

Геометрически T - x - y диаграмму представляют в виде треугольной призмы (рис. 7.1). В основании призмы лежит равносторонний концентрационный треугольник, стороны которого разделены на 10 (атомных долей) или 100 (проценты) частей. Вершины треугольника соответствуют чистым компонентам.

Содержание компонентов в произвольной точке M (рис. 7.2) определяется следующим образом. Из точки M проводят прямые ad , bc , mn параллельные сторонам треугольника. Тогда отрезок $Mb=Ba$ дает долю (x_c) компонента C , отрезок $Mm=eC$ – долю (x_A) компонента A , отрезок $Md=Mn=Ad$ – долю (x_B) компонента B .

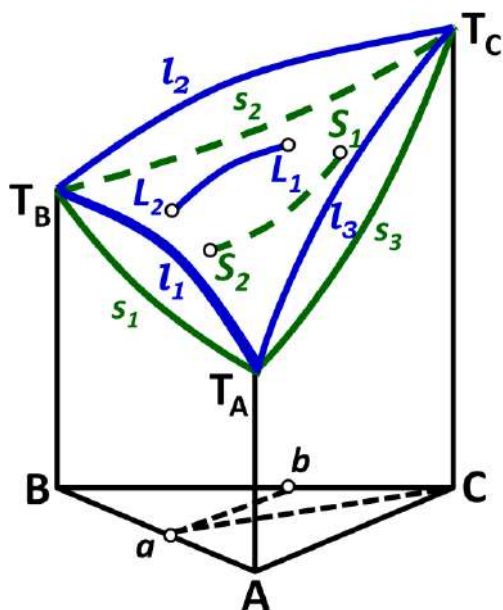


Рис. 7.1. T - x - y диаграмма трехкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в конденсированных фазах

На перпендикулярах к плоскости треугольника составов откладывают температуры фазовых превращений. На боковых гранях треугольника призмы строятся T - x диаграммы двухкомпонентных систем. Точки T_A , T_B , T_C на рис. 7.1 представляют температуры плавления чистых компонентов, линии $T_AL_1T_B$, $T_BL_2T_C$, T_CL_3TA – линии ликвидуса, а линии $T_AS_1T_B$, $T_BS_2T_C$, T_CS_3TA – линии солидуса.

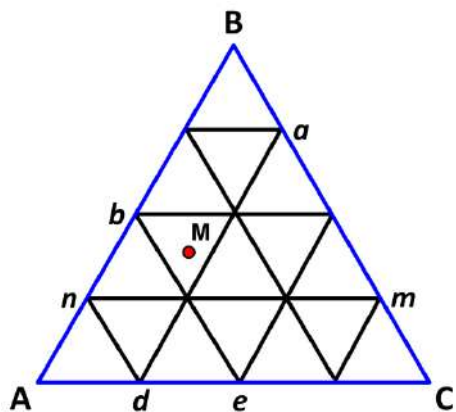


Рис. 7.2. Концентрационный треугольник основания призмы, изображенной на рис. 7.1

В трехкомпонентной системе эти линии превращаются в поверхности ликвидуса $T_A L_1 T_B L_2 T_C L_3 T_A$ и солидуса $T_A S_1 T_B S_2 T_C S_3 T_A$. Эти поверхности представляют температурную зависимость составов твердой S и жидкой L фаз, находящихся в равновесии. Они разделяют T - x - y диаграмму на три объема. Выше поверхности ликвидуса расположена область устойчивости жидкой фазы, ниже – поверхности солидуса – область устойчивости твердого раствора. Между поверхностями ликвидуса и солидуса находится третий объем – двухфазная область $S + L$, в которой происходит первичная кристаллизация твердой фазы S . Линии, соединяющие составы равновесных фаз $S + L$, называются **коннодами**. При изменении температуры концы конноды скользят по соответствующим линиям $L_1 L_2$ и $S_1 S_2$, расположенным на поверхностях ликвидуса и солидуса.

7.3.2. Изотермические сечения и их проекции

На рис. 7.3 изображены проекции изотермических сечений объемной T - x - y диаграммы на треугольник составов при $T_B < T_1 < T_A$ (рис. 7.3,а), $T_A < T_2 < T_B$ (рис. 7.3,б) и $T_3 < T_A$ (рис. 7.3,в).

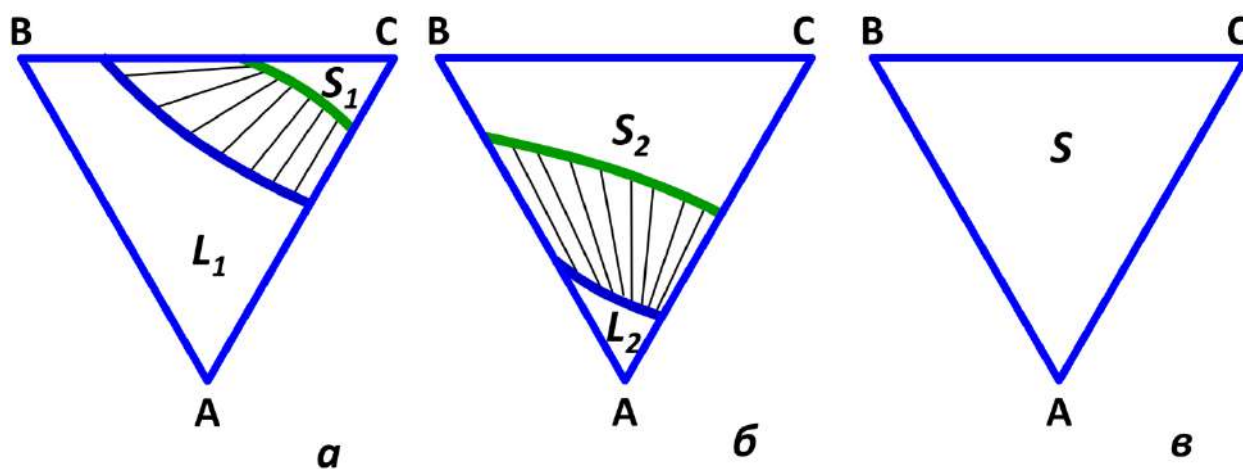


Рис. 7.3. Проекция изотермических сечений T - x - y диаграммы (рис. 7.1)

Вид проектируемых линий пересечения определяется формой соответствующих двухфазных поверхностей $S + L$. Отметим особенности **проекций коннод**, то есть линий, соединяющих составы фаз, находящихся в равновесии:

- 1) они направлены веерообразно;
- 2) они не пересекаются;
- 3) они направлены произвольно и не проходят через вершину.

7.3.3. Политермические сечения

Политермические сечения (рис. 7.4) – это сечения объемной T - x - y диаграммы вертикальными плоскостями. Рассмотрим два разреза:

1. Разрез aC , проходящий через ребро призмы и пересекающий противоположную грань (рис. 7.1, 7.4,а);
2. Разрез ab , параллельный грани $AT_AT_C C$ (рис. 7.1, 7.4,б).

На этих разрезах представлены одно- (S и L) и двухфазные ($S + L$) поля. Двухфазная область открыта, если разрез не пересекает одно из ребер призмы. Отметим две особенности линии солидуса и ликвидуса политермических сечений:

- а) они представляют температуры двухфазных равновесий, то есть температуру начала (линия ликвидуса) и конца (линия солидуса) кристаллизации;
- б) они не представляют составы равновесных фаз. Для определения их состава необходимо использовать соответствующие конноды изотермических сечений.

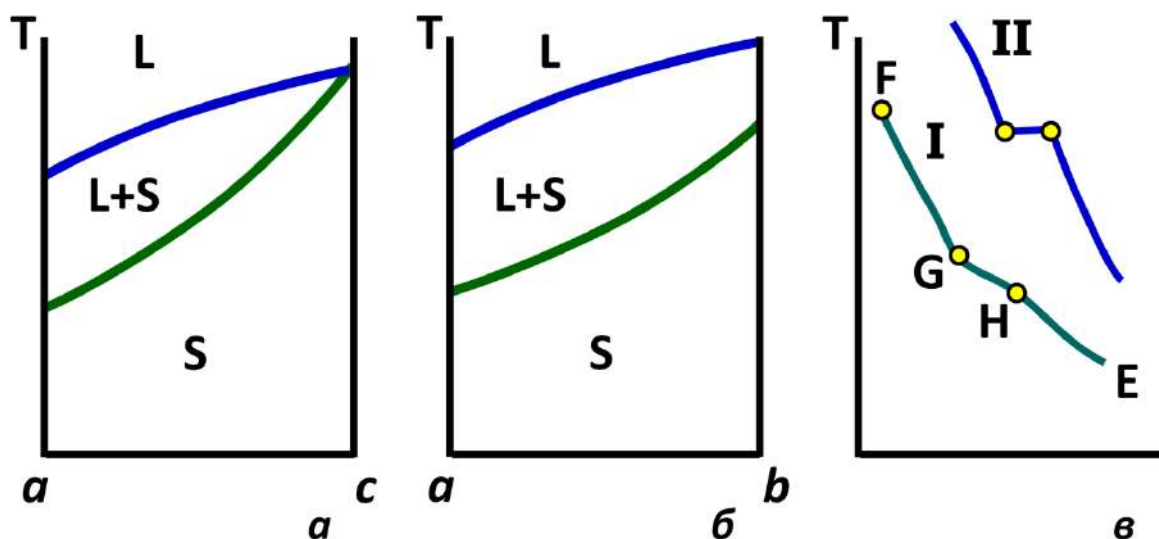


Рис. 7.4. Политермические сечения (а), (б) и кривые охлаждения (в)

7.3.4. Процессы охлаждения расплава

Рассмотрим временную зависимость температуры охлаждения некоторого состава (кривая I на рис. 7.4,в). При охлаждении фигуративная точка системы опускается по

кривой FG до встречи с поверхностью ликвидуса в точке G . С этого момента начинается процесс первичной кристаллизации твердого раствора S . Далее падение температуры замедляется, поскольку потери теплоты в некоторой степени компенсируются выделяющейся теплотой кристаллизации. Поэтому дальнейший процесс будет представлен участком GH , который наклонен к оси времени меньше, чем отрезок FG . Система при этом состоит из двух фаз: расплава и находящегося с ним в равновесии твердого раствора S . Состав фаз представлен концами коннод, скользящими по поверхностям ликвидуса и солидуса. Ниже температуры точки H жидкая фаза исчезает и охлаждение оставшегося твердого раствора S представлена участком HE кривой охлаждения I.

Кривая II на рис. 7.29, в описывает кристаллизацию расплава чистого компонента С. При $T = T_C$ число степеней свободы $c = k + 2 - r - \alpha = 1 + 2 - 2 - 1$ ($P = const$) = 0 равно нулю. Поэтому на кривой охлаждения наблюдается горизонтальный участок: выделяющаяся теплота кристаллизации компенсирует отводимую теплоту.

8. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, НЕ ОБРАЗУЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ (ДИАГРАММЫ С ПРОСТОЙ ЭВТЕКТИКОЙ)

Рассмотрим $(T-x-y)_{P=const}$ -сечение объемной $P-T-x-y$ диаграммы трехкомпонентной системы с простой эвтектикой при следующих допущениях.

1. Давление фиксировано так, что $T_{кип}^{min} > T_{пл}^{max}$, поэтому система окажется конденсированной;
2. В жидкой фазе компоненты растворимы неограниченно, а в твердой фазе растворимость практически отсутствует;
3. Химические соединения в системах не образуются;
4. Температуры плавления компонентов отвечают соотношению $T_C > T_A > T_B$.

8.1. Элементы $(T-x)_P$ -сечения $P-T-x$ диаграммы двухкомпонентной конденсированной системы

Сначала вспомним основные элементы $(T-x)_P$ -сечения двухкомпонентной системы при указанных выше ограничениях.

На $(T-x)_P$ -сечении (рис. 8.1) представлены следующие области: одна однофазная (L) и три двухфазные $S_A + L$, $L + S_B$, $S_A + S_B$. Область $L + S_A$ соответствует первичному выделению из расплава твердой фазы S_A , область $L + S_B$ – твердой фазы S_B .

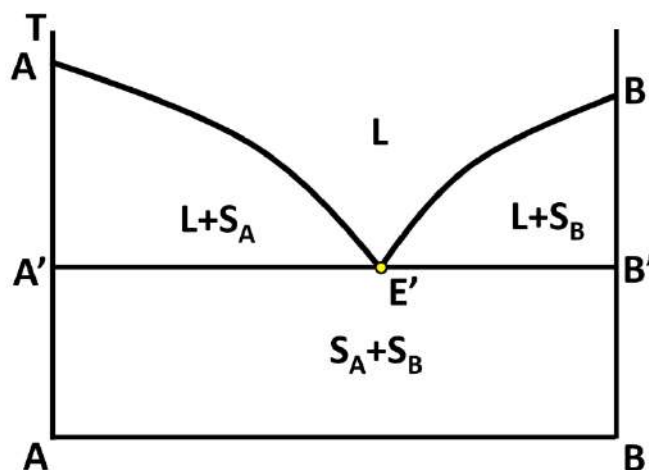


Рис. 8.1. T - x диаграмма конденсированной двухкомпонентной системы

Из-за нерастворимости компонентов в твердых фазах линии солидуса совпадают с вертикальными осями. Таким образом, области $S_A + L$ и $S_B + L$ представляют собой части плоскостей, ограниченные сверху линиями ликвидуса AE и BE , сбоку вертикальными линиями AA' и BB' , а снизу эвтектической горизонталью $A'E'B'$. Линии ликвидуса AE и BE пересекаются в эвтектической (от греческого *eutēktos* – легко плавящейся) точке E . Следует заметить, что трехфазная плоскость $S_A + L + S_B$ (ее называют областью вторичного выделения $S_A + S_B + L$) вырождена в эвтектическую линию $A'E'B'$, которая отделяет двухфазную область $S_A + S_B$ от гетерогенных областей $L + S_A$ и $L + S_B$.

8.2. Строение пространственного $(T-x-y)_P$ -сечения

Трехмерное $(T-x-y)_P$ -сечение четырехмерной $P-T-x-y$ диаграммы иногда называют $T-x-y$ диаграммой, имея в виду, что система находится при постоянном внешнем (поршневом) давлении. Фазовые соотношения в этом случае представляют в виде пространственной треугольной призмы (рис. 8.1), на боковых гранях которой представлены $T-x$ диаграммы соответствующих бинарных систем. При переходе от двух- к трехкомпонентной системе мерность геометрического представления возрастает на единицу. Поэтому линии ликвидуса, эвтектического выделения (линии $A'E'B'$ на рис. 8.2) превращаются в поверхности, а плоские области L , $S_A + L$, $S_B + L$, $S_A + S_B$ – в соответствующие объемы.

Пространственная $T-x-y$ диаграмма на рис. 8.2 состоит из десяти объемов. Один представляет область существования расплава и расположен выше поверхности ликвидуса. Ниже поверхности ликвидуса расположены три области первичного выделения трех компонентов. Рассмотрим одну из них (рис. 8.3), например, область первичной кристаллизации $L + S_C$.

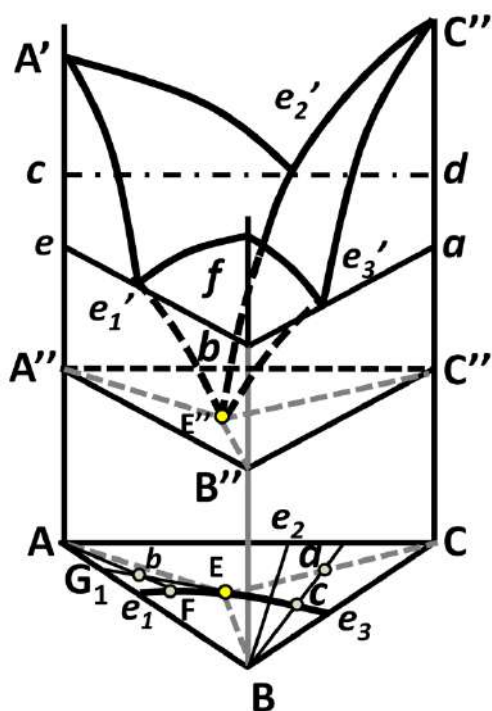


Рис. 8.2. Пространственная T - x - y диаграмма трехкомпонентной системы с простой эвтектикой

Она ограничена пятью поверхностями, пересекающимися по четырем ребрам. Сверху объем первичного выделения $L + S_C$ ограничен поверхностью ликвидуса $C'e'_3E''e'_3C'$, сбоку – двумя вертикальными поверхностями $C'ae'_3C'$ (область $L + S_C$ в системе $B-C$) и $C'de'_2C'$ (область $L + S_C$ в системе $A-C$) и, наконец, снизу – двумя закрученными поверхностями $aC''E''e'_3a$ и $dC''E''e'_2d$.

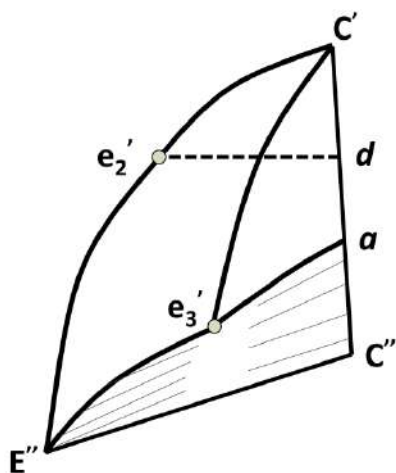


Рис. 8.3. Область первичного выделения S_c

Каждая из них образована движением некоторой горизонтальной прямой, один конец которой скользит по линии вторичного выделения e'_3E'' или e'_2E'' , а другой – по ребру aC'' или dC'' треугольной призмы. Пять указанных поверхностей попарно пересекаются по четырем ребрам: вертикальному ребру $C'd'aC''$ (является частью ребра

призмы), горизонтальным линиям ae'_3 , de'_2 (обе являются линиями эвтектического выделения в системах $B-C$ и $A-C$) и, наконец, по линии $E''C''$, соединяющей тройную эвтектическую точку E'' и ребро $C'C''$ призмы.

Число объемов первичной кристаллизации равно числу компонентов, то есть трем. Общие у них линии двойного выделения e'_2B'' (совместное выделение $L \rightarrow S_A + S_C$), e'_1E'' ($L \rightarrow S_A + S_B$), e'_3E'' ($L \rightarrow S_A + S_i$). Они соответствуют совместному выделению из расплава двух твердых фаз. Три нижних ребра $E''C''$, $E''A''$, $E''B$ областей первичного выделения пересекаются в тройной эвтектической точке E'' ($L \rightarrow S_A + S_B + S_C$) и все они находятся в горизонтальной эвтектической плоскости $A''C''B''$.

Между этой плоскостью и нижними поверхностями трех объемов первичных выделений находятся три трехфазные области вторичных выделений. Каждая из них, например, область $L + S_B + S_C$ (рис. 8.4), ограничена четырьмя поверхностями.

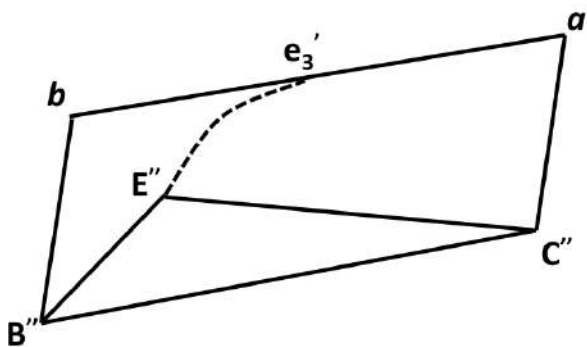


Рис. 8.4. Область вторичного выделения

Две из них $be'_3E''B''$ и $ae'_3E''C''$ являются общими с нижними поверхностями соответствующих областей первичного выделения (рис. 8.3). Третья вертикальная поверхность $baC''B''$ расположена на вертикальной грани призмы. Четвертая горизонтальная плоскость ограничивает область вторичного выделения снизу. Она имеет форму треугольника $B''E''C''$. Три таких треугольника $B''E''C''$, $A''E''B''$ и $A''E''C''$ находятся в эвтектической плоскости $A''B''C''$.

Ниже области вторичного выделения находится объем, где устойчива трехфазная система $S_A + S_B + S_C$. Он составлен из трех треугольных призм, ограниченных соответственно сверху треугольниками $B''E''C''$, $C''E''A''$ и $A''E''B''$, а снизу – треугольниками BEC , CEA , AEB (рис. 8.2). Каждая из призм представляет область устойчивости двухфазных систем $S_B + S_A$, $S_A + S_B$.

На основании призмы (рис. 8.2) представлены проекции следующих элементов объемной фигуры:

- 1) эвтектических точек – e_1 , e_2 , e_3 двойных систем;

- 2) линий двойного выделения – e_1E , e_2E , e_3E ;
- 3) тройной эвтектической точки E ;
- 4) нижних ребер объемов первичной кристаллизации – AE , BE , CE .

8.3. Процессы охлаждения расплава

Прежде всего отметим, что каждая из поверхностей ликвидуса $A'e'_2E''e'_1A'$, $C'e'_2F''e'_3C'$, $B'e'_1E''e'_3B'$ (рис. 8.2) отвечает расплаву, насыщенному соответственно компонентами A , B и C . Линии двойного выделения e'_1E'' , e'_2E'' , e'_3E'' представляют расплав, насыщенный двумя компонентами. Эвтектическая точка E соответствует расплаву, насыщенному тремя компонентами. **Первичной кристаллизацией**, или **первичным выделением** будем называть кристаллизацию насыщенного раствора, когда выделяется одна фаза. Кристаллизацию расплава, насыщенного двумя компонентами, назовем **вторичной кристаллизацией (выделением)**, а расплава, насыщенного тремя компонентами – **третичной кристаллизацией (выделением)**.

Рассмотрим процессы кристаллизации. Характер кривых охлаждения зависит от состава исходных расплавов. Из расплавов, состав которых соответствует линиям AE , BE , CE концентрационного треугольника ABC (рис. 8.2), после первичного выделения чистых компонентов происходит кристаллизация тройной эвтектики.

На кривой охлаждения такого расплава (кривая III рис. 8.5), например, представленного точкой «а» (рис. 8.2), наблюдаются два излома. Первый отвечает первичному выделению компонента C , а второй – кристаллизации тройной эвтектики.

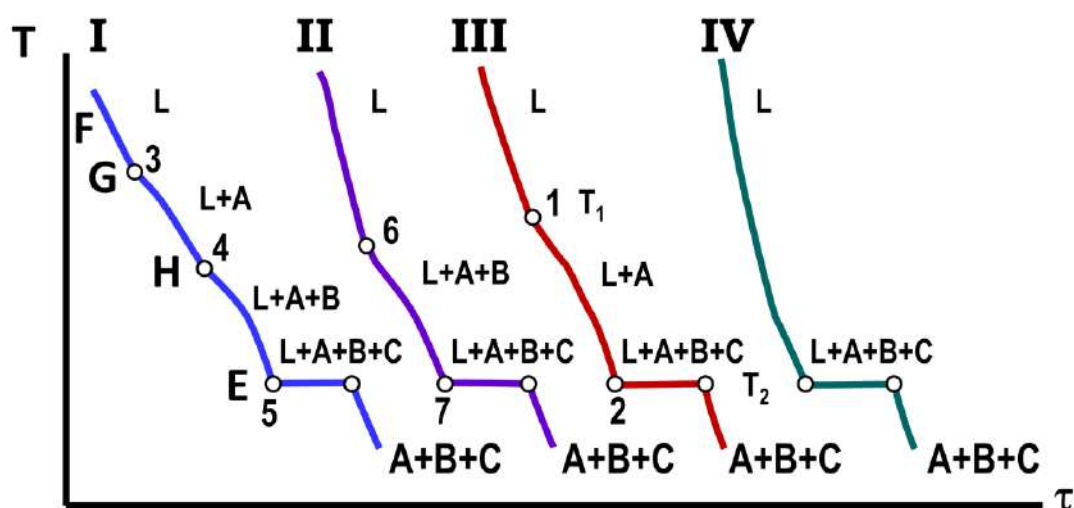
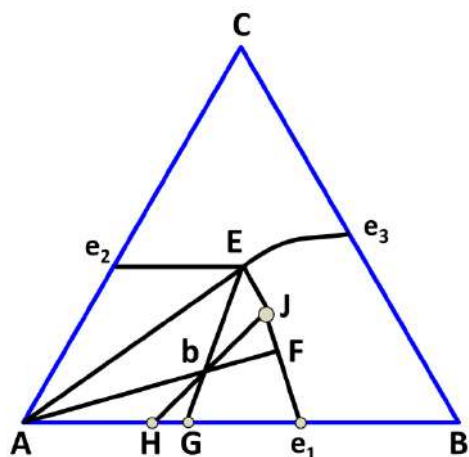


Рис. 8.5. Кривые охлаждения расплавов трехкомпонентной системы с простой эвтектикой

Состав твердой фазы, выделяющейся в интервале температур $T_2 < T < T_1$, пред-

Кристаллизация тройной эвтектики происходит при постоянной температуре ($c = k + 2 - r - \alpha = 3+2-4-1 = 0$ (см. уравнение (1.19)), поэтому на кривой охлаждения наблюдается горизонтальный участок $T_2 = const$).

Пользуясь проекцией диаграммы T – x – y на концентрационный треугольник ABC (рис. 8.6) можно рассчитать составы и количества фаз в разные моменты кристаллизации.



Рассмотрим, например, кристаллизацию расплава, состав которого представлен

точкой « b » на рис. 8.2 и 8.6. В процессе первичного выделения S_A точка состава жидкости будет смешаться по прямой AF , удаляясь от b к точке F . Один конец конноды (состав S_A) при этом скользит по ребру AC , а другой (состав L) по поверхности ликвидуса $A'e'_2E''e'_1A'$. Общий же состав системы представлен точкой b . Поэтому количество фаз, например, когда состав жидкости соответствует точке F , находят по правилу рычага:

$$\frac{m_A}{m_L} = \frac{bF}{Ab}.$$

В процессе вторичной кристаллизации состав жидкости смещается по линии FE . Определим состав фаз в некоторый момент, когда состав жидкости достигнет точки J . Для этого соединим ее с исходной точкой b и продолжим до пересечения с прямой AB в точке H . Точка H дает состав твердой части системы в этот момент. Однако эта часть неоднородна: она состоит из крупных кристаллов S_A , выделившихся при первичной кристаллизации, и смеси кристаллов $S_A + S_B$, образовавшихся в процессе вторичной кристаллизации. Отношение массы твердой части системы к ее жидкой части равно bJ : Hb . Когда фигуративная точка системы достигает эвтектическую плоскость $A''B''C''$ (рис. 8.2), то состав жидкости отвечает точке E , а твердая часть системы состоит из смеси $S_A + S_B$. Количества же фаз отвечают соотношению: $\frac{m_L}{m_{A+B}} = \frac{bG}{bE}$.

Далее начинается третичное выделение, или кристаллизация тройной эвтектики: $L = S_A + S_B + S_C$. Состав жидкости при этом не меняется и отвечает точке E .

Общий состав системы в процессе всего охлаждения изображается точкой b . Поэтому при третичной кристаллизации точка состава твердой части системы смещается по прямой GE от G к b . Указанная точка подходит к b , когда кристаллизация заканчивается.

8.4. Изотермические сечения T – x – y диаграммы

Для определения состава фаз в различные моменты кристаллизации можно построить изотермические сечения объемной T – x – y диаграммы. Они изображены на рис. 8.7 и вряд ли требуют подробных объяснений. Отметим лишь, что из-за нерастворимости компонентов в твердых фазах конноды в противоположность данным, представленным на рис. 8.7, проходят через вершины треугольника.

8.5. Политермические сечения

Определение термических эффектов на кривых охлаждения (нагрева) смесей различного состава позволяет построить различные политермические сечения T – x – y диаграммы. Такие сечения аналогичны $(T-x)_P$ -сечениям P – T – x диаграмм двухкомпо-

нентных систем. Принципиальное же отличие заключается в том, что они не дают информации о составе жидкости, отвечающей заданному составу твердой фазы. Точка состава жидкости может вообще лежать вне плоскости политермического разреза (см. раздел 8.3).

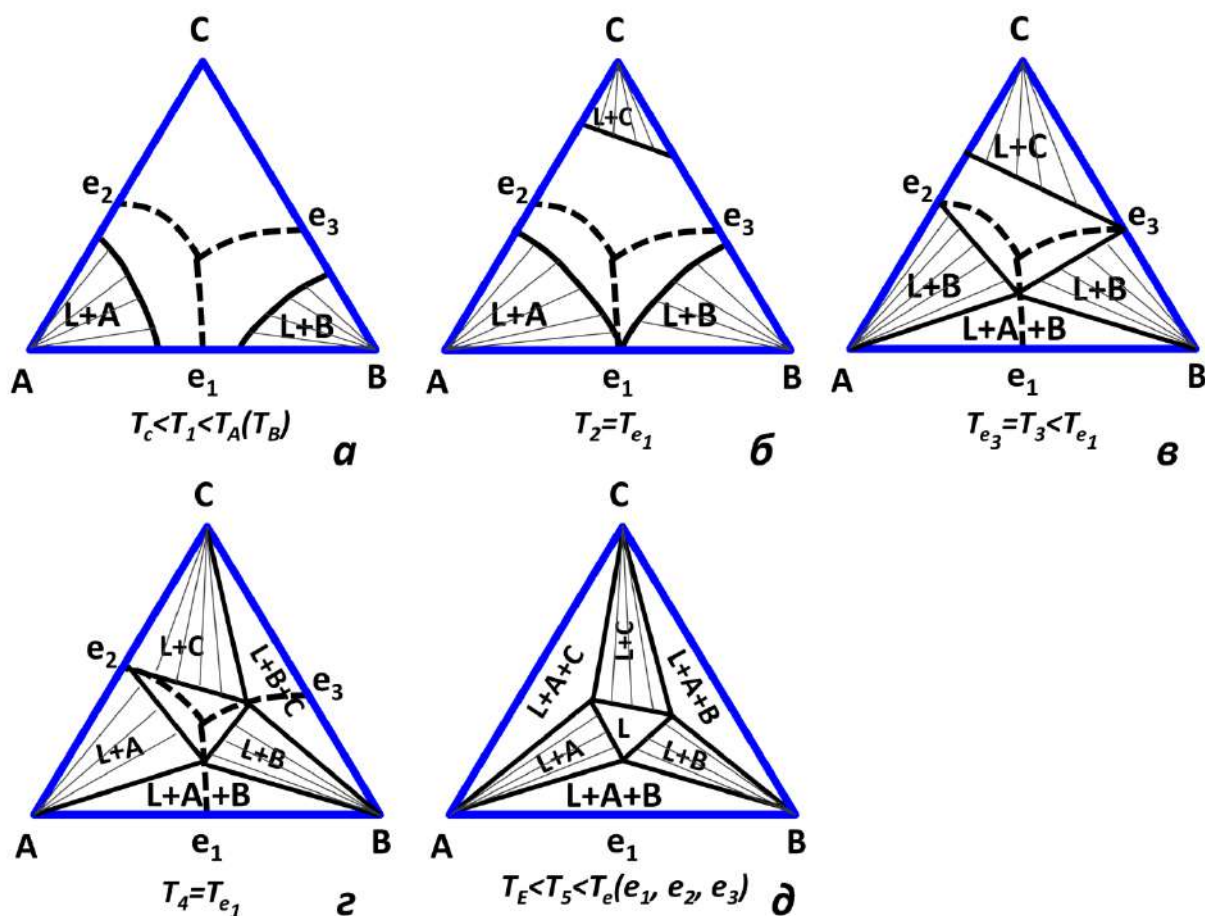


Рис. 8.7. Изотермические сечения T - x - y диаграммы

8.5.1. Политермические разрезy, параллельные стороне треугольника составов

Линии и точка на политермических T - x -сечениях образуются при пересечении вертикальной плоскости с соответствующими поверхностями и линиями T - x - y диаграммы (рис. 8.3).

На рис. 8.8 изображены три политермических разреза ab , cd , ef параллельных стороне AC треугольника составов. Точки a' и a'' , b' и b'' , c' и c'' , d' и d'' , f' и f'' , e' и e'' возникают при пересечении вертикальной плоскости с линиями ликвидуса и эвтектическими горизонтальными двойных систем.

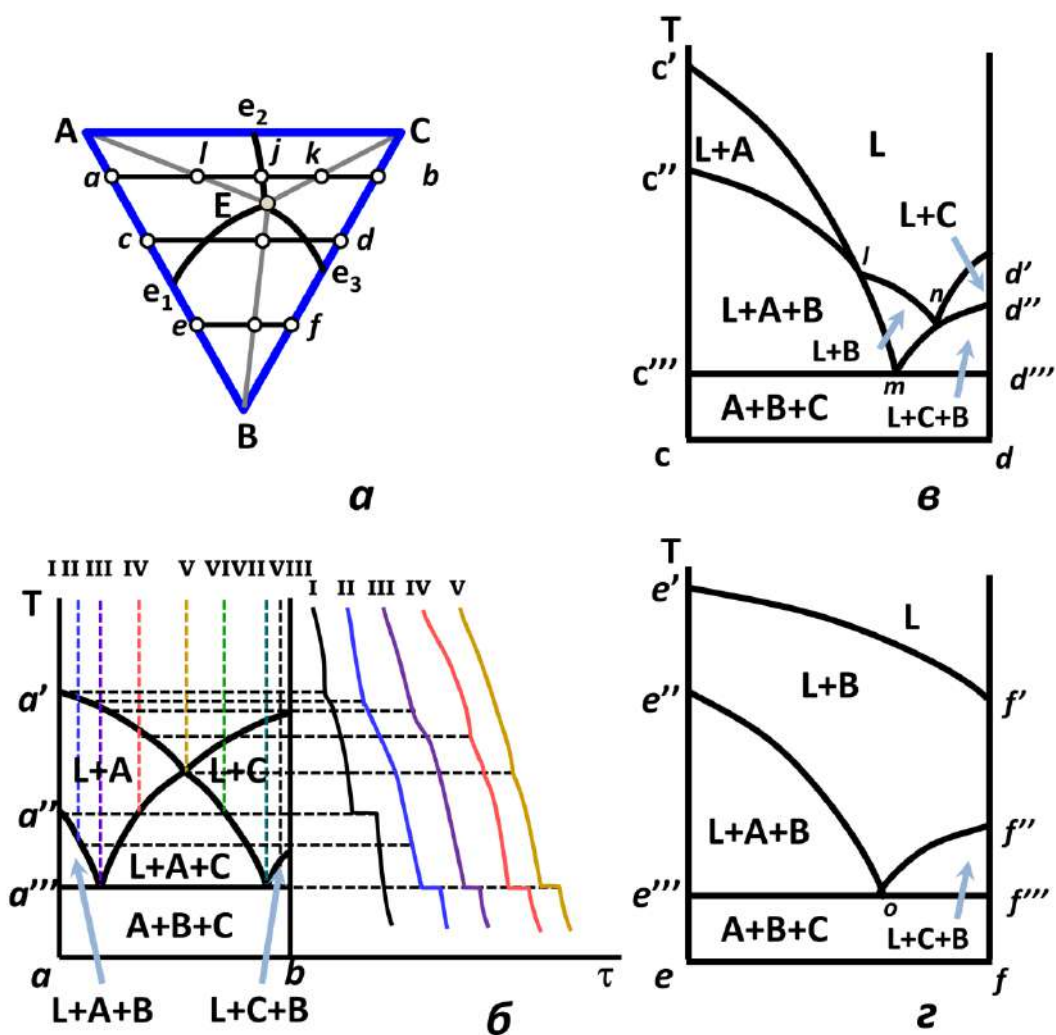


Рис. 8.8. Политермические разрезы T - x - y диаграммы, изображенной на рис. 8.3: положение разрезов (а); разрез ab (б); разрез cd (в); разрез ef (г)

Точки j , l , n соответствуют пересечению вертикального сечения с линиями двойного выделения $e'E_2''$ (точка j), $e'E_1''$ (точка l), e'_3E_1'' (точка n), а точки i , k , m , c – с нижними ребрами областей первичной кристаллизации (рис. 8.3). Линии, соединяющие соответствующие точки, образуются при пересечении разреза с поверхностями, ограничивающими объемы первичных (рис. 8.4) и вторичных (рис. 8.5) выделений. Последовательность кристаллизации фаз, представленная на рис. 8.8, обсуждалась в разделе 8.3. Кривые охлаждения различных сплавов для разреза ab представлены на рис. 8.8,б и описаны в разделе 8.3.

С помощью рассмотренных политермических разрезов можно найти состав тройной эвтектики E как пересечение прямых линий, проведенных через экспериментальные точки i , k , c и вершины треугольника ABC . Как отмечалось, эти линии AE , BE , CE являются проекциями нижних ребер объемов первичной кристаллизации.

8.5.2. Политермические разрезы, проходящие через одно из ребер объемной T - x - y диаграммы

Как и в предыдущем случае, политермические разрезы строятся по координатам точек и линий пересечения вертикального сечения с линиями и поверхностями T - x - y диаграммы. На рис. 8.9 изображены два таких сечения: AD и Ag .

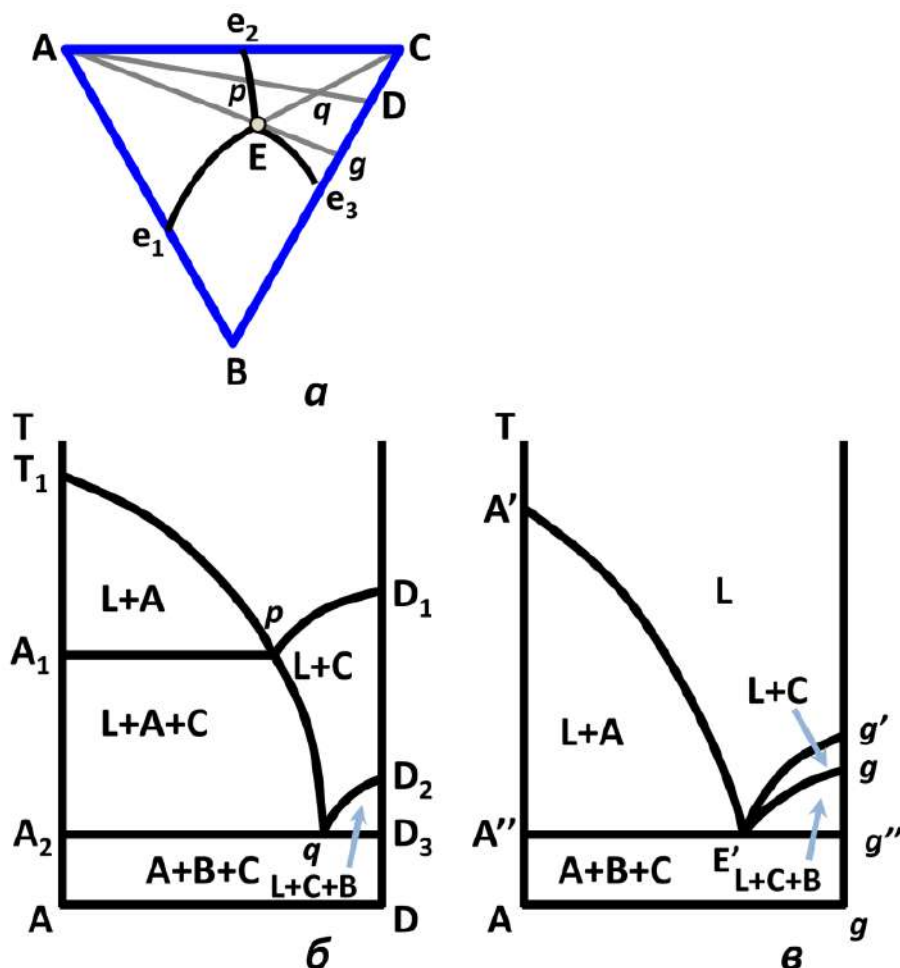


Рис. 8.9. Политермические разрезы T - x - y диаграммы, проходящие через одно из ребер тригональной призмы (рис. 8.2)

Например, из расплавов, состав которых отвечает линии AD (рис. 8.9,б), сначала выделяется фаза S_A , далее эвтектика $S_A + S_C$ и, наконец, тройная эвтектика $S_A + S_B + S_C$. Важно отметить, что область первичного выделения $L + S_A$ отделена от области вторичного выделения $L + S_A + S_B$ горизонтальной линией A_1p . Постоянство температуры в этом случае соответствует правилу фаз (1.19) при двух ограничениях $\alpha = 2$ (постоянство давления и отношения компонентов B и C в расплаве).

С помощью рассмотренных политермических сечений можно построить объемную T - x - y диаграмму.

9. T - x - y ДИАГРАММА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

9.1. Триангуляция трехкомпонентных систем, образующих химическое соединение

Вид T - x - y диаграммы трехкомпонентной системы, образующей химическое соединение, существенно усложняется, что связано с появлением новых областей выделения химических соединений. Однако ее анализ можно упростить с помощью метода **триангуляции**.

Триангуляция (от лат. *triangulum* – треугольник) – разделение исходной, первичной системы на такие простые вторичные тройные системы, в которых имеется одна тройная эвтектическая точка. Разделение исходной системы проводят с помощью **квазибинарных разрезов**. Квазибинарным («как бы бинарным») называют разрез, все сплавы которого при затвердевании образуют только те фазы, которые лежат в плоскости данного разреза. Обычно квазибинарные разрезы проводят через координаты (x, y) , отвечающие максимальной температуре плавления химического соединения. Строго говоря, это неверно, так как состав твердой фазы при $T = T_{\text{пл}}^{\text{max}}$ не совпадает с составом расплава (см. раздел 5.1.4) и окажется вне выбранного разреза. Учитывая наличие области гомогенности, твердое химическое соединение, например, $A_{1-x}B_x$, находящееся в равновесии с расплавом (L) и паром (V), можно рассматривать как **квазикомпонент** при условии $x^S = x^L$ (в этом случае $\alpha = 1$ и в соответствии с правилом фаз (1.19) $c = k + 2 - r - \alpha = 2 + 2 - 3 - 1 = 0$ свойства бинарного соединения от состава не зависят, а разрез, проведенный через точку $T = T_{\text{пл}}^k$, можно рассматривать как **квазибинарный**).

Рассмотрим триангуляцию трехкомпонентной системы для наиболее простого случая, когда в системе A – B – C образуется единственное бинарное соединение AB , причем растворимость в жидкой фазе неограниченная, а в твердых фазах – отсутствует (рис. 9.1).

9.2. T - x - y диаграмма трехкомпонентной системы с одним двойным конгруэнтно плавящимся соединением и двумя тройными эвтектическими точками

В этом случае систему A – B – C можно разделить на две вторичных системы ASC и CSB , если провести разрез через компонент C и соединение S_A , которое будем рассматривать как **квазикомпонент**. На диаграмме (рис. 9.1) имеются пять эвтектических точек e_1, e_2, e_3, e_4, e_5 двойных систем (e_5 – эвтектика квазибинарной системы $S - C$). Из

этих точек начинаются линии вторичного выделения e_1E_1 , e_5E_1 , e_3E_1 , e_2E_2 , e_5E_2 , e_4E_2 . Они пересекаются в тройных эвтектических точках E_1 и E_2 , расположенных в частных треугольниках ASC и BSC .

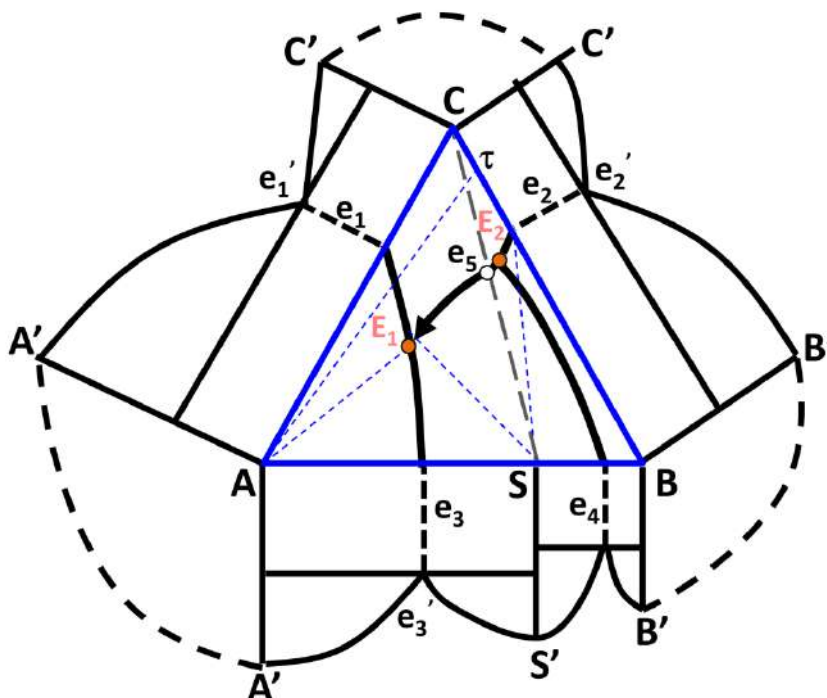


Рис. 9.1. Проекция T - x - y диаграммы трехкомпонентной системы, образующей одно двойное соединение, на плоскость составов ($T_{e_4} < T_{e_3} < T_{e_1} < T_{e_2} < T_{e_5}$)

В точках E_1 и E_2 расплав насыщен относительно твердых фаз A , C , S (точка E_1) и C , S , B (точка E_2) и равновесие оказывается невариантным: $c = k+2+r-\alpha = 3+2-4-1 = 0$. Каждая из жидких фаз является конгруэнтной по отношению к фазам S_A , S_B , S_S , S_C , поскольку состав можно формировать, смешивая соответствующие фазы в определенной пропорции. Фазовая реакция, например,



называется конгруэнтной, так как в таком процессе исчезает или появляется одна фаза (см. разделы 2.6 и 5.2). Отметим, что точки E_1 и E_2 расположены по разные стороны от квазибинарного разреза SC , а точка e_5 является **седловидной**. Стрелки на линиях рис. 9.3 указывают на направление понижения температуры, причем кристаллизация сплавов, отвечающих разрезу CS , происходит так же, как в двойных системах, поэтому разрез CSB называется **квазибинарным**. Строение T - x - y диаграмм и последовательность процессов кристаллизации в частных треугольниках ASC и CSB описываются так же, как это было рассмотрено в разделе 8.

9.2.1. Изотермические сечения

Для определения состава фаз, находящихся в равновесии, используют изотермические сечения. На рис. 9.2 приведены проекции изотермических сечений T - x - y диаграммы на треугольник составов для $T > T_{e4}$ (рис.9.2,а), для $T_1 = (T_{e1}, T_{e2}) < T_1 < T_{e3} (T_{e4})$ (рис. 9.2,б), $T_2 = T_{e5}$ (рис. 9.2,в). Во втором случае, кроме областей первичной кристаллизации $L + S_C$, $L + S_A$, $L + S_S$, $L + S_B$, имеются поля вторичных выделений $L + S_A + S_S$, $L + S_B + S_S$. Третий случай представляет более позднюю стадию кристаллизации. В отличие от второго здесь вместо четырех появляются шесть областей первичной кристаллизации $S_A + L$; $S + L$ и $S_C + L$ (в треугольнике ACS), $S + L$ и $S_C + L$ (в треугольнике CSB), $S_B + L$. Кроме того, имеется шесть областей вторичной кристаллизации.

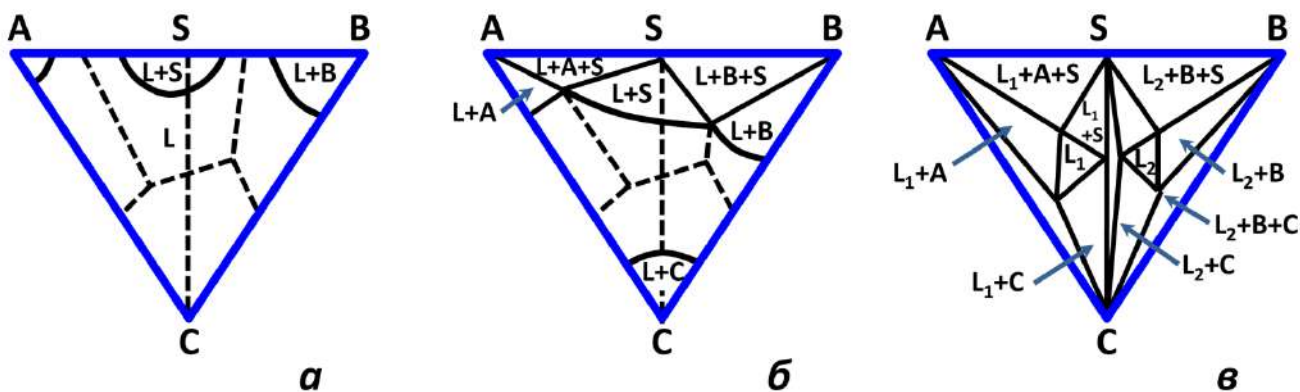


Рис. 9.2. Изотермические сечения: $T > T_{e4}$ (а); $T_{e5} (T_{e1}, T_{e2}) < T_{e1} < T_{e3} (T_{e4})$ (б);

$$T_2 = T_{e5} \text{ (в)}$$

9.2.2. Политермические сечения

Последовательность процесса кристаллизации различных сплавов удобно представить с помощью политермических сечений. На рис. 9.3 изображен такой разрез 1-9, параллельный стороне AB треугольника ABC .

Нетрудно отметить, что он может быть получен сложением двух разрезов, которые обсуждались в разделе 8.5.1. Линия ликвидуса $1'3'5'7'9'$ образуется при пересечении разреза с поверхностью ликвидуса первичной системы. Точки $3', 5', 7'$ соответствуют пересечению квазибинарного разреза SC с линиями двойного выделения e_3E_1 , e_4E_2 , e_3E_1 , e_4E_2 , а точки $2', 4', 6', 8'$ – его пересечению с нижними ребрами первичных выделений фаз S_A , S_S , S_B .

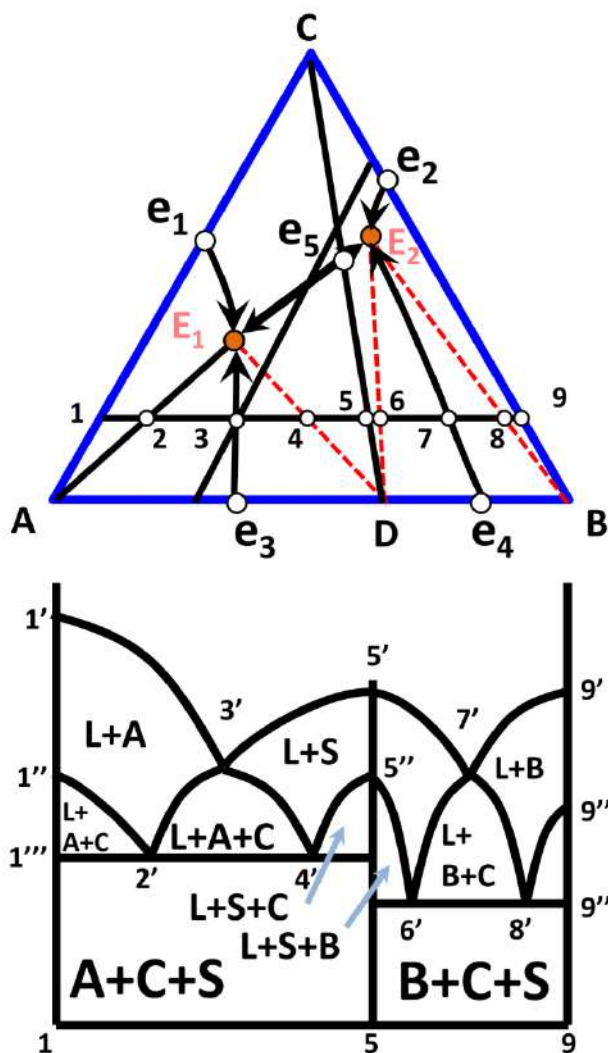


Рис. 9.3. Политермический разрез $1-9$, параллельный стороне AB треугольника ABC

Линия $4'5'6'$ представляет последовательность точек пересечения вертикальной плоскости с коннодами, соединяющими кривые e_5E_1 и e_5E_2 с вертикалью S . Поэтому эта линия находится вне разреза $1-9$.

9.3. Трехкомпонентная система с эвтектической и перитектической точками

Рассмотрим случай, когда точка E_2 пересечения линий двойного выделения e_2E_2 и e_4E_2 (рис. 9.1) не лежит на разрезе SC , а находится в треугольнике ASC (рис. 9.4).

Так как расплавы, состав которых представлен линиями e_4P и e_2P , насыщены соответственно по отношению к фазам S_B и S_S , S_B и S_C , то и расплав в точке P насыщен твердыми фазами S_B , S_S , S_C . Однако по определению (см. раздел 2.6) расплав состава P в этом случае оказывается **инконгруэнтной** фазой, так как его нельзя получить смешением указанных фаз в соответствующих пропорциях. Поэтому точка P называется

перитектической и здесь протекает перитектическая реакция

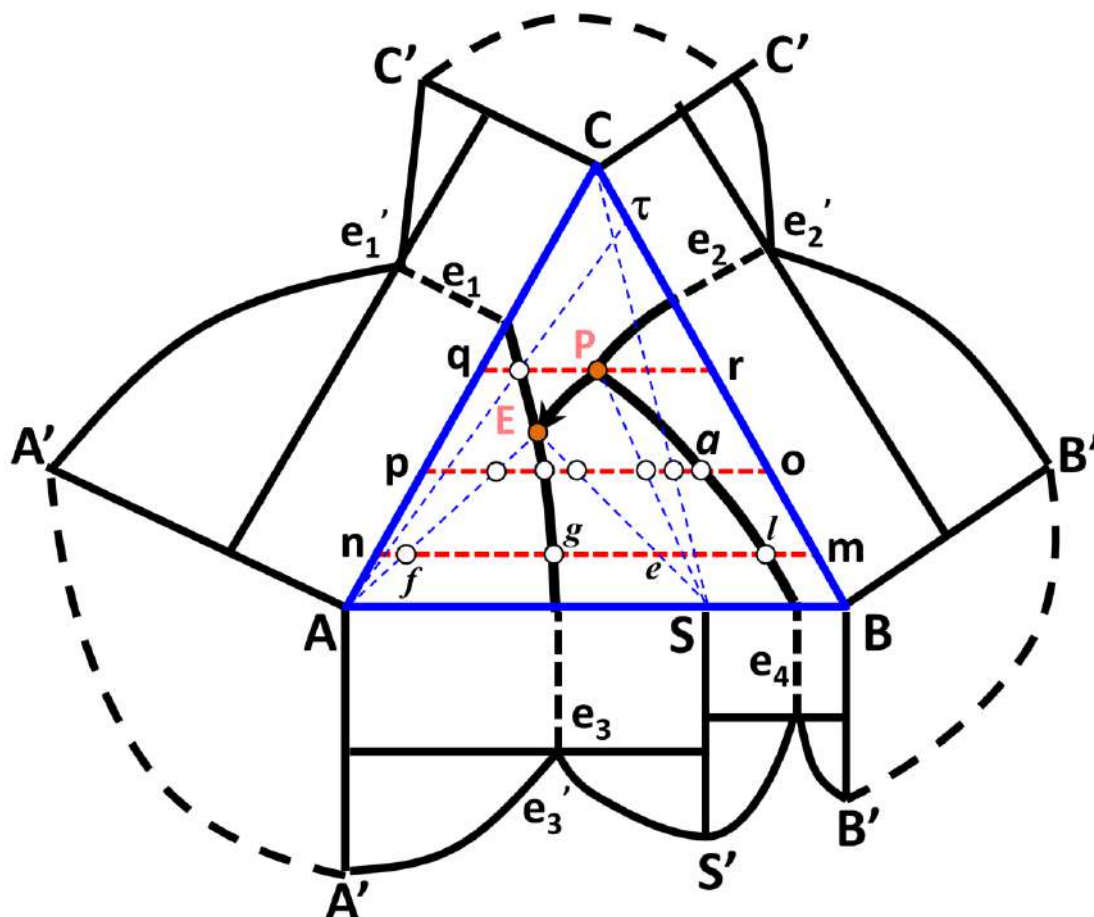


Рис. 9.4. T - x - y диаграмма с перитектической и эвтектической точками

В процессе протекания реакции (9.2) температура остается постоянной ($C = 3 + 2 - 4 - 1 = 0$, см. уравнение (1.19), а фаза S_B может исчезнуть. Сплавы, состав которых находится в треугольнике CSB , затвердевают при температуре точки P , так как в этом случае имеется достаточное количество S_B для завершения реакции (9.2).

Сплавы же, составы которых расположены левее линии CB , не могут закристаллизоваться в точке P из-за недостатка компонента B .

После израсходования фазы S_B система $S_S + S_C + S_B$ оказывается моновариантной и температура падает, как указано стрелками на рис. 9.4, по направлению к тройной эвтектической точке E . Вдоль линии PE выделяются фазы S_S и S_C , а жидкость обогащается компонентом A .

В эвтектической точке E расплав насыщен по отношению к трем фазам S_A , S_C и S_S , и в ней протекает эвтектический процесс



Таким образом, когда обе точки пересечения линий вторичного выделения находятся по одну сторону от выбранного разреза SC , в системе возникает перитектика и эвтектика, а перитектический процесс (9.1) переходит в эвтектический (9.2).

Следует подчеркнуть, что в рассматриваемом случае разрез SC не является квази-бинарным, поскольку состав расплава и кристаллизующихся фаз смещаются в сторону от SC .

Последовательность процессов кристаллизации иллюстрируется политермическими разрезами mn , op , qr и At , представленными на рис. 9.5.

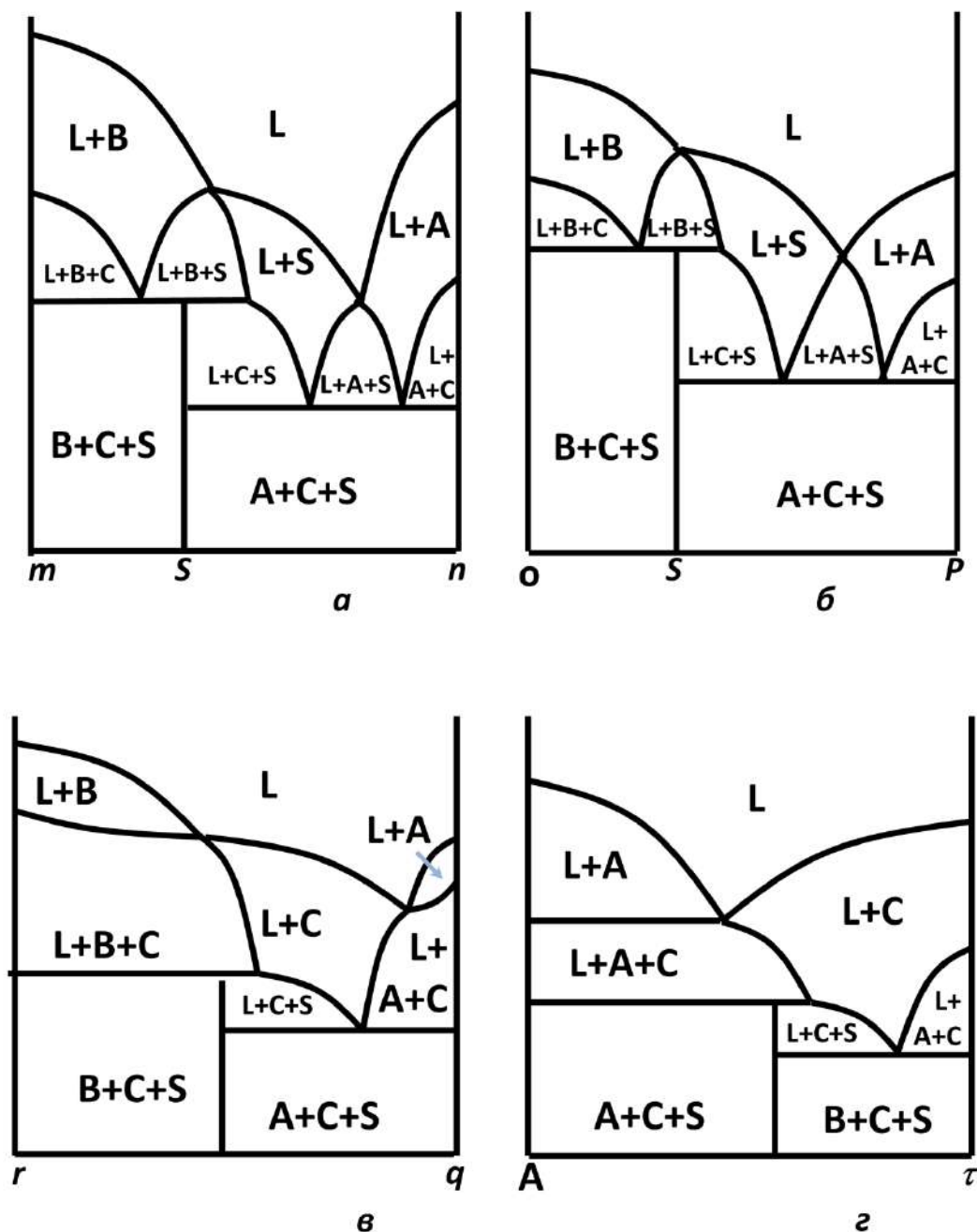


Рис. 9.5. Политермические разрезy: mn (а), op (б), rq (в) и At (г)

9.4. T – x – y диаграмма трехкомпонентной системы, образующей два двойных и одно тройное соединение

Рассмотрим систему, в которой образуются два конгруэнтно плавящиеся бинарные соединения S_1 и S_2 (рис. 9.6). Если S_1 и S_2 рассматривать как квазикомпоненты, то система ABC триангулируется на тройную AS_1S_2 и четверную S_1S_2CB . В свою очередь систему S_1S_2CB можно разбить на две тройных S_1S_2C и S_1S_2B , если квазибинарным сечением считать разрез S_1C_1 или на две тройных S_1S_2B и S_2BC , если квазибинарным является разрез S_2B . Для определения квазибинарности разреза используют **правило Гюртлера**. Для этого устанавливают фазовый состав образца, состав которого отвечает пересечению диагоналей S_2B и S_1C . Если после кристаллизации такого расплава обнаруживаются фазы S_{S_1} и S_C , то квазибинарным считают разрез S_1C . Если же находят фазы S_{S_2} и S_B , то квазибинарным считается разрез S_2B . Для уточнения триангуляции с использованием термического и фазового анализа строят необходимые политермические разрезы.

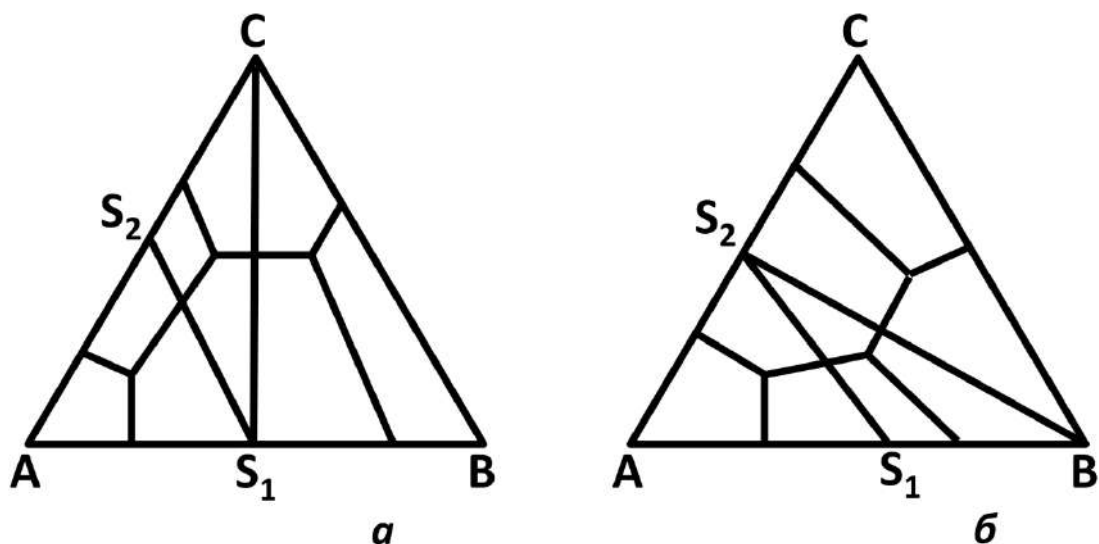


Рис. 9.6. Схема диаграммы трехкомпонентной системы, образующей два двойных конгруэнтно плавящихся соединения: CS_1 – квазибинарный (а); BS_2 – квазибинарный (б)

Допустим, что в системе образуется одно тройное конгруэнтно плавящееся соединение S (рис. 9.7), а бинарные системы соединений не образуют. Из точки S проведем прямые к вершинам треугольника и укажем положения двойных $e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6$ и тройных E_1, E_2, E_3 эвтектики.

Таким образом, первичная система $A-B-C$ разбивается на три вторичные системы $A-S-C$, $C-S-B$, $A-S-B$, рассмотренные в разделе 8.

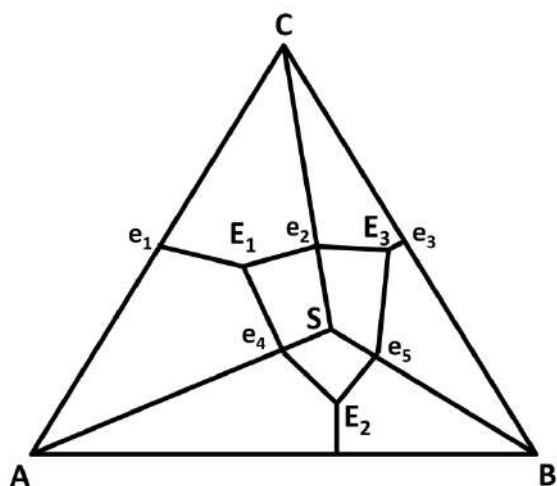


Рис. 9.7. Схема диаграммы состояния трехкомпонентной системы, образующей одно конгруэнтно плавящееся тройное соединение

Для рассмотрения сложных трехкомпонентных систем с ограниченной растворимостью в твердых или жидких фазах (расслаиванием) следует обратиться к работам [9, 13, 14].

10. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В четырехкомпонентной системе $A-B-C-D$ равновесия фаз геометрически могут быть представлены в пятимерном пространстве $P-T-x_A-x_B-x_C$, где $x_A+x_B+x_C+x_D=1$, или описаны с помощью различных проекций или сечений. Общим методом изображения состава четырехкомпонентных систем является **метод тетраэдра**, предложенный Розебоомом. Правильный тетраэдр в этом случае (рис. 10.1) играет ту же роль, что и равносторонний треугольник при изображении состава трехкомпонентных систем.

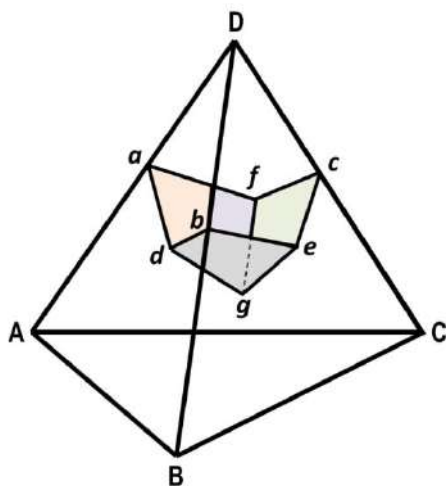


Рис. 10.1. Геометрическое представление состава четырехкомпонентной системы (тетраэдр)

Вершины тетраэдра соответствуют компонентам, ребра – двойным, грани – тройным, а пространство внутри тетраэдра – четверным системам соответственно. Состав системы в точке, расположенной внутри тетраэдра, можно определить по отрезкам, отсекаемым на ребрах плоскостями, параллельными граням и проходящими через вы-

бранную точку. Другой способ – определение длин перпендикуляров, опущенных из некоторой точки на грани тетраэдра. Сумма длин перпендикуляров равна высоте (h) тетраэдра.

Таким образом, доля компонента равна длине соответствующего перпендикуляра, разделенного на величину h .

10.1. Простые конденсированные четырехкомпонентные системы

Простыми четверными называют системы из четырех компонентов, между которыми невозможны реакции обмена или вытеснения.

В качестве примера рассмотрим систему Ba–Y–Cu–O (рис. 10.2).

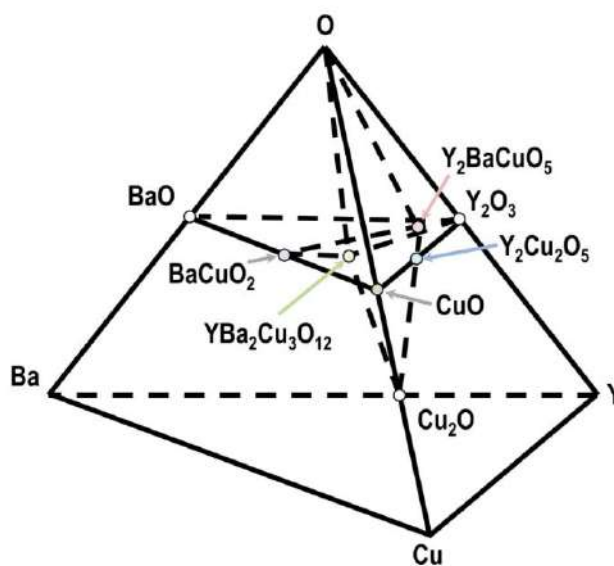


Рис. 10.2. Схема фазовой диаграммы системы Ba–Y–Cu–O (850 °C, $P = 1$ атм)

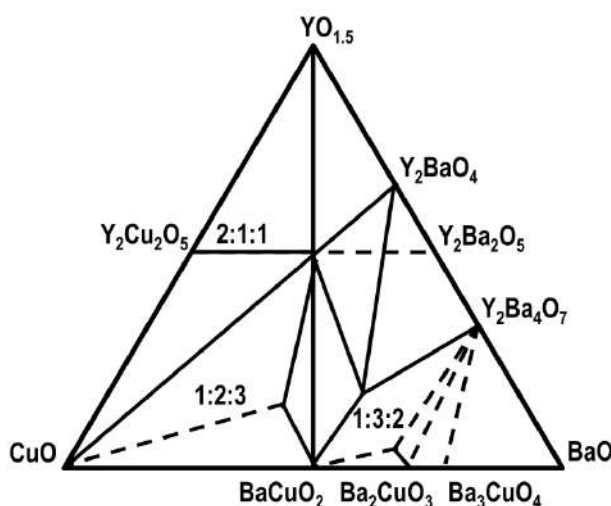


Рис. 10.3. Схема квазитройной системы CuO–BaO–Y₂O₃ (950 °C, $p_{O_2} = 0,2$ атм)

В бинарных системах Ba – O, Y – O, Cu–O образуются соединения BaO, Y₂O₃, CuO и Cu₂O. Если не учитывать области гомогенности, то можно выделить квазитройную систему BaO – CuO – Y₂O₃ (рис. 10.3). В свою очередь, здесь образуются следующие квазибинарные соединения Y₂Cu₂O₅, Y₂BaO₄, Y₂BO₅ (=Y₂O₃ · 2BaO), Y₂BaO₇ (=Y₂O₃ · 4BaO), BaCuO₂ ^{*)}, а по разрезу Y₂O₃ – BaCuO₂ – химическое соединение Y₂CuBaO₅, или, условно, фаза 211, считая только отношение металлов. Продолжая триангуляцию, можно показать, что сложное соединение BaY₂Cu₃O₇₋₈ (или фаза 123), обладающее сверхпроводимостью при высоких температурах (выше 77 К) (ВТСП), образуется в тройной системе CuO – BaCuO₂ – фаза 211. Строго говоря, каждое химическое соединение, в том числе и фаза BaY₂Cu₃O₇₋₈ (фаза 123), имеет определенную область гомогенности.

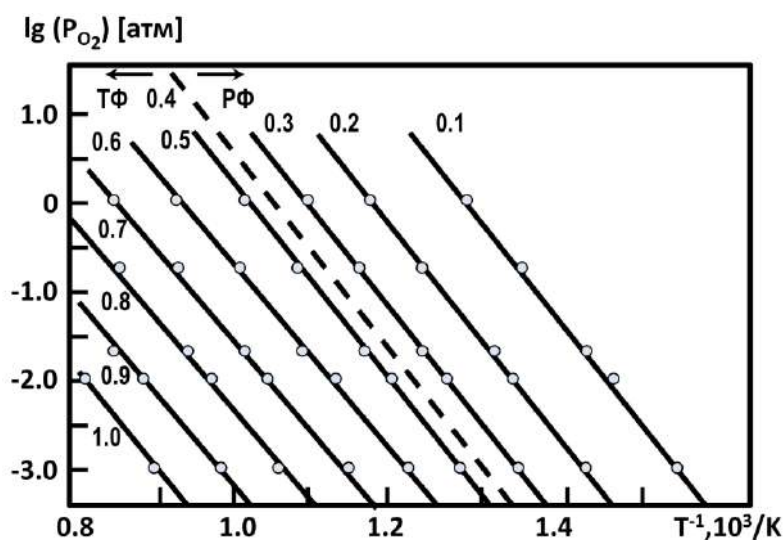


Рис. 10.4. Температурная зависимость парциального давления кислорода (p_{O_2}) для разных составов x фазы YBa₂Cu₃O_{7-x}

Однако наибольшей оказывается область гомогенности по кислороду $0,02 \ll \delta < 0,08$. Величина δ определяется величиной химического потенциала (парциального давления) кислорода в процессе синтеза (рис. 10.4) и существенным образом влияет на температуру $T_{кр}$, ниже которой фаза 123 переходит в **сверхпроводящее состояние**. При $T \ll T_{кр}$ она не обладает электрическим сопротивлением, что может быть использовано для передачи электроэнергии, построения поездов на магнитной подушке и т.д.

10.2. Взаимные конденсированные четырехкомпонентные системы

Взаимными называются системы, между компонентами которых возможно хими-

^{*)} С целью упрощения другие соединения Ba₂CuO₃ и Ba₃CuO₄ не рассматриваются.

ческое взаимодействие. Такие примеры встречались при рассмотрении трехкомпонентных систем с двумя конгруэнтно плавящимися соединениями (см. раздел 9.4).

Рассмотрим, например, систему $A-X-B-Y$, в которой между двойными соединениями возможна реакция обмена



С точки зрения правила фаз такая система является трехкомпонентной, так как между четырьмя составляющими AX , BX , AY , BY имеется одно независимое уравнение связи (10.1).

Диаграмму взаимной системы строят по **методу Иенке**, изображая состав системы с помощью квадрата, а температуры фазовых переходов – на перпендикулярах к нему. Соединяя концы перпендикуляров, отвечающих температурам фазового перехода твердая фаза – расплав, строят поверхность ликвидуса. Состав системы представляют на сторонах квадрата так, чтобы на противоположных сторонах указывалась сумма катионов (равная 100 или 1,0), а двух других – сумма анионов (также равная 100 или 1,0).

Если, например, содержание одного из катионов обозначить x , то содержание другого равно $100 - x$ (или $1,0 - x$). При указанном расположении в вершинах квадрата находятся бинарные соединения. На диагоналях квадрата размещаются взаимные пары $AX-BY$ и $BX-AY$ (рис. 10.5).

Отметим следующее важное обстоятельство. Одна из диагоналей, например, $BX-AY$, может быть устойчивой, что отвечает смещению равновесия процесса (10.2) вправо. Характерная особенность таких диаграмм – соприкосновение полей и возможность совместной кристаллизации фаз AY^S и BX^S .

На рис. 10.5 указано положение двойных $e_1 - e_5$ и тройных E_1 и E_2 эвтектик, а стрелками – направление понижения температуры при охлаждении расплавов. Так же, как в случае трехкомпонентных систем (см. раздел 9.2), точка e_5 является **седловидной**, а тройные эвтектические точки E_1 и E_3 расположены по разные стороны от разреза $AY-BX$.

Если же эти точки расположены по одну сторону от диагоналей квадрата (рис. 10.5,б), то процесс (10.1) оказывается обратимым, а устойчивых диагоналей не образуется. Точки $e_1 - e_4$ представляют двойные эвтектики. Из расплава в точке P кристаллизуются фазы: AX^S , BY^S , AY^S . Но расплав оказывается к ним инконгруэнтным, так как его состав расположен вне треугольника $AX-BY-AY$. В процессе перитектической кристаллизации фаза AY^S исчезает, система получает одну степень свободы и температура понижается по направлению к точке тройной эвтектики E .

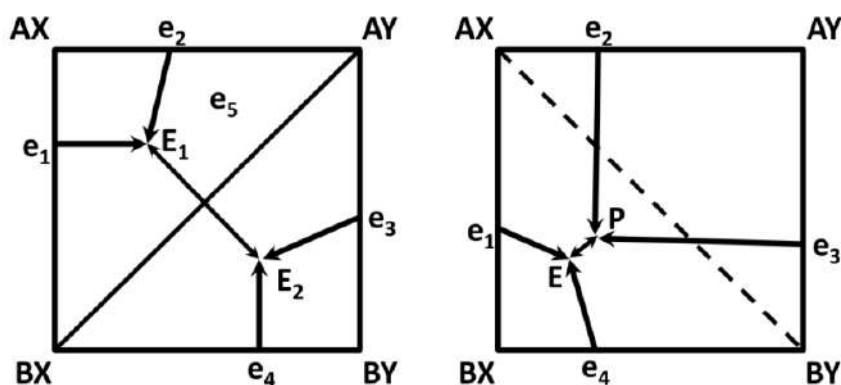


Рис. 10.5. Диаграмма состояния взаимной системы со стабильной (а) и нестабильной (б) диагоналями.

$$L + AY^S = AX^S + BY^S \quad (10.2)$$

Состав расплава точки E является конгруэнтным по отношению к фазам BX^S , BY^S , AX^S и поэтому неинвариантный процесс оказывается конгруэнтным

$$L = AX^S + BX^S + BY^S \quad (10.3)$$

Схема процессов кристаллизации аналогична той, которая рассмотрена в разделе 9.3.

11. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИИ ДЕФЕКТОВ

11.1. Дефекты и свойства твердых неорганических соединений

Кристаллы твердых веществ построены из некоторых частиц (атомов, ионов, молекул, группировок из атомов, ионов, молекул и т.д.), размещенных по узлам кристаллической решетки. Назовем стандартным состояние идеального кристалла при нуле градусов Кельвина, когда все частицы (структурные единицы) размещены строго по «своим» узлам. Дефект – любое отклонение от идеальной кристаллической структуры. Свойства кристаллов существенным образом зависят от типа и концентрации дефектов [16,17,18]. Рассмотрим некоторые примеры.

1. **Электрические свойства.** Теллурид кадмия с избытком теллура имеет дырочный, а с избытком кадмия – электронный тип проводимости. Это обусловлено тем, что в первом случае имеются вакансии V_{Cd}^{\times} , атомов кадмия, являющиеся акцепторами, а во втором – вакансии атомов теллура V_{Te}^{\times} , являющиеся донорами электронов. Дефекты влияют не только на концентрацию, но и на подвижность и соответственно гальваномагнитные свойства.

2. **Оптические свойства.** Если нагреть бесцветные кристаллы поваренной соли (хлорид натрия) в парах натрия, то они окрашиваются в голубой цвет. Это обусловлено

возникновением вакансий хлора V_{Cl}^{\times}

$$Na^{\text{пар}} = Na_{\text{Na}}^{\times} + V_{\text{Cl}}^{\times}$$

За счет создания специфических центров (или зон) в энергетическом спектре кристалла дефекты существенно изменяют оптическое поглощение, фотопроводимость, люминесценцию и т.д. Положение максимума сигнала связано с типом дефекта, а его интенсивность – с концентрацией дефекта.

3. Механические свойства. Прочность реальных, дефектных кристаллов ниже, чем совершенных, идеальных. Например, совершенные «усы» меди выдерживают нагрузку до 50 кг/мм^2 , а обычная медь – не более 1 кг/мм^2 . Учитывая огромную энергию межатомных связей, можно предполагать необычайно высокую прочность по отношению к пластической деформации и к излому. Механическое напряжение, не превышающее предела текучести, приводит к упругой деформации. Величина ее зависит от расстояния, на которое можно сместить атомы без разрыва химических связей. При наличии дефектов эти расстояния, а соответственно, и прочность уменьшаются.

4. Принципиально все физические и химические свойства твердой фазы определяются типом и концентрацией дефектов. Но одни свойства оказываются чувствительными к одним дефектам, а другие свойства – к другим. Кроме того, одно и то же свойство может зависеть от разных дефектов. Отсюда следуют важные выводы.

1) Для получения достоверной информации о типе дефектов необходимо изучить максимально возможное число различных свойств.

2) Учитывая, что большинство методов исследования являются косвенными, важно использовать разные методы для изучения одного и того же дефекта [17].

11.2. Классификация дефектов

Для направленного синтеза неорганических материалов с заданной дефектной структурой представляет интерес рассмотреть классификацию дефектов. По геометрическому (размерному) признаку различают нуль-мерные, или точечные, дефекты и протяженные дефекты [18]. Когда искажения кристаллической структуры ограничены малыми объемами порядка долей или нескольких Å, они называются точечными, или нуль-мерными. Если же такие нарушения локализуются не только в точках, но и распространяются вдоль линий, плоскостей, то их называют протяженными. К протяженным дефектам относятся: линейные (дислокации), двумерные и трехмерные. Классификация дефектов представлена вна рис.11.1.

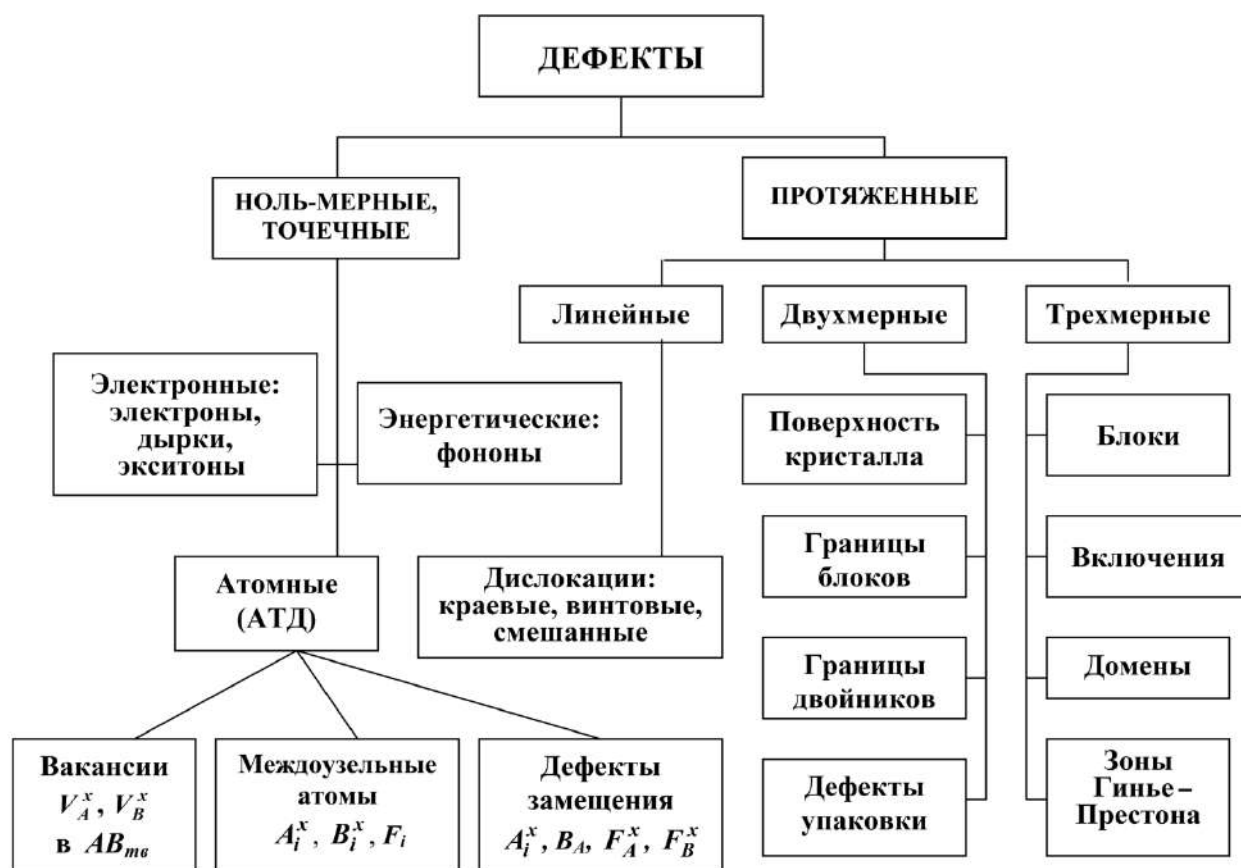


Рис. 11.1. Классификация дефектов в кристалле

11.3. Обозначения и заряд дефектов

Точечные и линейные протяженные дефекты обозначают символами. Символы указывают на вид дефекта, его место в решетке (нижний индекс), а также заряд (верхний индекс). Например, в случае теллурида кадмия CdTe символы V_{Cd}^x , Cd_i^x , Cd_{Te}^x обозначают соответственно нейтральную вакансию атома кадмия, атом кадмия в междоузлии и в анионной подрешетке на месте атома теллура. В кристаллах с ионной и полярной химической связью частицы в узлах решетки имеют некоторый заряд δ ($+\delta$ или $-\delta$), где $0 < \delta < 1$. Если она не отдает и не принимает электрон, то ее заряд считается нейтральным $\text{Cd}_{\text{Cd}}^{+\delta} = \text{Cd}_{\text{Cd}}^x$ или $\text{Te}_{\text{Te}}^{+\delta} = \text{Te}_{\text{Te}}^x$ и обозначается верхним индексом в виде крестика (x). Когда частица принимает или отдает электрон, она заряжается соответственно отрицательно

$$V_{\text{Cd}}^x + \bar{e} = V_{\text{Cd}}'$$

или положительно

$$V_{\text{Te}}^x = \bar{e} + V_{\text{Te}}^\bullet$$

К важным видам атомных точечных дефектов относятся те, которые возникают при введении в кристалл атомов некоторой примеси F , то есть при легировании кри-

сталла. Атомы примеси располагаются в междоузлиях или замещают атомы исходного кристалла. Возникающие дефекты или химические центры F_i^{\times} и F_{Cd}^{\times} (F_{Te}^{\times}) называются междоузельными (F_i^{\times}) и дефектами замещения F_{Cd}^{\times} , F_{Te}^{\times} .

В отличие от точечных протяженные дефекты не находятся в термодинамическом равновесии с решеткой. Из протяженных дефектов обозначения имеют лишь краевые дислокации. Краевую дислокацию обозначают символом « \perp », где вертикальная черта соответствует добавочной полуплоскости, а горизонтальная – направлению вектора деформации сдвига, или скольжения.

11.4. Процессы образования дефектов

Химия дефектов – наука об образовании и взаимодействии дефектов. Дефекты в кристалле возникают в результате изменения состава и при различных внешних энергетических воздействиях. Состав кристалла формируется в различных гомогенных и гетерогенных процессах. Примером гомогенных процессов может быть образование нейтральных

$$\langle 0 \rangle = V_{Cd}^{\times} + V_{Te}^{\times}; \quad H_F$$

и ионизированных точечных дефектов

$$V_{Cd}^{\times} = V_{Cd}' + h^{\bullet}; \quad H_1$$

$$V_{Te}^{\times} = V_{Te}' + e^{\bullet}; \quad H_2$$

Гетерогенные равновесия реализуются при росте кристаллов из пара

$$Cd^{пар} = Cd_{Cd}^{\times} + V_{Te}^{\times}$$

расплава

$$Te^{расплав} = Te_{Te}^{\times} + V_{Cd}^{\times},$$

а также при легировании кристаллов, например, теллурида кадмия германием

$$Ge^{расплав} + Cd_{Cd}^{\times} = Ge_{Cd}^{\times} + Cd^{пар}$$

или

$$Ge^{расплав} = Ge_{Cd}^{\times} + V_{Te}^{\times}$$

Следует подчеркнуть, что возникающие при таких процессах дефекты находятся в термодинамическом равновесии между собой и с кристаллом. Это означает, что их концентрации можно изменять с помощью температуры, давления, состава питающей среды. В свою очередь, необходимая для этого информация дается с помощью P – T – x фазовых диаграмм. Энергия образования точечных дефектов невелика (менее 1 – 2 эВ). Энергия образования протяженных дефектов, например, дислокаций, существенно выше (более 3 – 10 эВ). Это означает, что их равновесная концентрация даже при нагреве до температуры плавления должна быть исчезающе малой. Тем не менее,

фактическая их концентрация на порядки величин превосходит ту, которую можно оценить с помощью теоретических расчетов.

Причиной несоответствия может быть неравновесность протяженных дефектов. Возникают они при нерегулярном изменении условий синтеза (роста) кристаллов. Например, вследствие локального переохлаждения и неравномерной скорости роста на поверхности раздела фаз возникают «выступы», разориентированные и давящие друг на друга. Могут они образовываться и при пластической деформации за счет механических, термических и других деформаций. Дислокации в кристаллах теллурида свинца возникают, например, когда их перемещают с помощью металлического пинцета. Протяженные дефекты могут быть и следствием обрастания решеткой примесного включения. С другой стороны, включение примесей в решетку сопровождается возникновением в ней напряжений, которые могут быть сняты благодаря образованию протяженных дефектов.

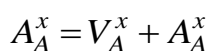
11.5. Основные положения химии дефектов

Химия дефектов – раздел химии твердого тела, связанный с изучением образования и взаимодействия дефектов. Рассмотрим основные положения химии дефектов.

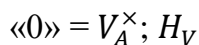
1. Дефект рассматривается как квазичастица, участвующая в различных химических процессах. Например, при выходе атомов A на поверхность кристалла A образуются вакансии V_A^x



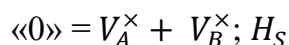
где H_V – энергия образования вакансии. Так как при такой достройке те атомы, которые были на поверхности, становятся атомами в объеме, то число атомов на поверхности не изменяется, а в объеме появляется дополнительный узел, поэтому рассматриваемую реакцию можно записать как процесс растворения вакуума в кристалле:



Или



При выходе на поверхность кристалла AB пары атомов A и B аналогичным образом можно представить образование дефектов по Шоттки



2. Константа равновесия для последней реакции запишется в виде

$$K = \left[V_A^x \right] \left[V_B^x \right],$$

где $[]$ – концентрация дефектов, если коэффициент активности $\gamma_i \approx 1$. Зная константы

равновесия, можно рассчитать концентрации дефектов как функцию температуры.

3. При написании реакции с участием дефектов должны выполняться:

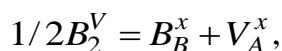
а) условие электронейтральности

$$\sum_i q_i^+ = \sum_j q_j^-, \quad (11.1)$$

соответствующее равенству сумм положительно (q_i^+) и отрицательно (q_j^-) заряженных частиц;

б) условие материального баланса;

в) условие сохранения отношения числа узлов, характерного для данного типа структуры. Например, для теллурида кадмия на каждый анионный приходится один катионный узел. Поэтому переход атомов B из пара в кристалл AB описывается реакцией



то есть при занятии атомом B «своего» узла B_B^x образуется пустой катионный узел, то есть вакансия V_A^x .

Константа равновесия такой реакции записывается в виде

$$K_{B_2, V} = \frac{[B_B^x] \cdot [V_A^x]}{p^{1/2}} \approx [V_A^x] \cdot p_{B_2}^{-1/2},$$

так как концентрация атомов $[B_B]$, выраженная в долях узлов, мало отличается от единицы: $B_B^x \sim 1$.

12. ДЕФЕКТНЫЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ БИНАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основная задача химии и материаловедения – разработка условий синтеза материалов с заданным дефектным составом, а следовательно, и свойствами. Рассмотрим задачу описания зависимости дефектного состава бинарного соединения от условий синтеза. Химическое соединение, состав которого находится внутри области гомогенности, можно получить, лишь используя двухфазное равновесие пар – кристалл (см. раздел 6). В соответствии с правилом фаз, число независимых переменных, или параметров синтеза, равно двум: $c = k + 2 - r = 2 + 2 - 2 = 2$. Такими параметрами являются температура и химический потенциал (μ_i) одного из компонентов (i) или его парциальное давление (p_i), поскольку $\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln p_i$.

Таким образом, задача формулируется так: описать аналитически зависимость

дефектного состава бинарного соединения AB от температуры T и парциального давления одного из компонентов, например, $p_{B_2} : [] = f(p_{B_2}, T)$.

12.1. Равновесие пар (V) – кристалл S_{AB}

Предположим, что пар над кристаллом AB состоит из атомов A , молекул B_2 и AB . Переход указанных частиц между фазами можно описать с помощью уравнений:

$$AB_{мс} (\equiv A_A^x + B_B^x) = AB^V; \quad \Delta G_1; \quad K_1 = p_{AB} = \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{kT}\right) \quad (12.1)$$

$$AB^V = A^V + 1/2 B_2^V; \quad \Delta G_2; \quad K_2 = \frac{p_A \cdot p_{B_2}^{1/2}}{p_{AB}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{kT}\right) \quad (12.2)$$

$$AB^S = A^V + 1/2 B_2^V; \quad \Delta G_3; \quad K_3 = p_A \cdot p_{B_2}^{1/2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_3}{kT}\right), \quad (12.3)$$

где $K_3 = K_1 \cdot K_2$ и $\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2$.

Так как между тремя независимыми переменными p_A , p_{B_2} , p_{AB} имеются два независимых уравнения связи, то в качестве независимого параметра, определяющего состав пара и твердой фазы S_{AB} , можно выбрать величину p_{B_2} . Если в паре присутствуют более сложные молекулы, например, B_i , где $i \neq 2$, то их парциальные давления нетрудно выразить через p_{B_2} и константы соответствующих равновесий, например,

$$B_2^V = \frac{2}{i} B_i^V; \quad K_{B_i,V} = \frac{p_{B_i}^{2/i}}{p_{B_2}} \quad (12.4)$$

и поэтому

$$p_{B_i} = (K_{B_i,V} \cdot p_{B_2})^{i/2} \quad (12.5)$$

12.2. Формулировка задачи аналитического описания зависимости дефектного состава твердой фазы от условий синтеза. Допущения

1. Основными дефектами являются вакансии в катионной V_A^x и анионной V_B^x подрешетках.

2. Катионная вакансия V_A^x захватывает электрон из валентной зоны, то есть является акцептором. В результате образуется положительно заряженная дырка h^\cdot и отрицательно заряженная вакансия (V_A'): $V_A^x = V_A' + h^\cdot$; E_a .

Анионная вакансия V_B^x отдает электрон в зону проводимости, то есть является донором: $V_B^x = V_B^o + e'$; E_b .

Таким образом, второе допущение формулируется так: анионные и катионные вакансии являются однократно ионизованными донорами и акцепторами.

3. Известен энергетический спектр носителей в кристалле, то есть ширина запрещенной зоны E_g , энергии ионизации акцепторных E_a и донорных центров E_b .

4. Твердая фаза S_{AB} является электронным полупроводником, то есть основными носителями в ней – электроны и дырки, а не заряженные атомные дефекты: $n > [V_A']$ и $p > [V_B^\bullet]$, где n и p – концентрация электронов и дырок.

5. Концентрации дефектов невелики, что соответствует малой величине области гомогенности ($0 < \delta < 0,1$ ат.%).

6. Константы равновесия реакций образования дефектов известны.

12.3. Решение задачи

Для нахождения зависимости дефектного состава, то есть шести неизвестных концентраций V_A^x , V_B^x , V_A' , V_B' , n , p от условий синтеза – p_{B_2} и T составим шесть независимых уравнений связи. Так как константа равновесия K есть функция температуры: $K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$, где ΔG – изменение энергии Гиббса соответствующего процесса, то задача формулируется: найти зависимость дефектного состава от p_{B_2} и K .

Рассмотрим систему уравнений

$$\langle 0 \rangle = V_A^x + V_B^x; \quad H_S; \quad K_S = [V_A^x][V_B^x] \quad (12.6)$$

$$V_A^x = V_A' + h^\bullet; \quad H_a; \quad K_a = \frac{[V_A'] \cdot p}{[V_A^x]} \quad (12.7)$$

$$V_B^x = V_B^\bullet + e'; \quad H_b; \quad K_b = \frac{[V_B^\bullet] \cdot n}{[V_B^x]} \quad (12.8)$$

$$\langle 0 \rangle = e' + h^\bullet; \quad E_g; \quad K_i = n \cdot p \quad (12.9)$$

$$B_2^V = B_B^x + V_A^x; \quad H_{B_{2V}}; \quad K_{B_{2V}} = \frac{[V_A^x]}{p_{B_2}^{0.5}} \quad (12.10)$$

$$n + [V'_A] = p + [V^\bullet_B] \quad (12.11)$$

Уравнения (12.6) и (12.10) описывают возникновение нейтральных атомных дефектов при термическом разупорядочивании (одновременном выходе атомов A и B на поверхность кристалла) и отклонении состава от стехиометрии, соответственно. Соотношения (12.7) и (12.8) описывают возникновение электронов и дырок при атомном разупорядочивании, а уравнение (12.9) описывает возникновение собственной проводимости.

Если из суммы уравнений (12.6) – (12.8) вычесть уравнение (12.9), то нетрудно получить соотношение

$$\ll 0 \gg = V'_A + V^\bullet_B; \quad H'_S; \quad K'_S = \frac{K_S \cdot K_a \cdot K_b}{K_i}, \quad (12.12)$$

которое описывает возникновение ионизированных атомных дефектов.

Система из шести независимых уравнений (12.6) – (12.11) содержит шесть неизвестных концентраций V_A^x , V_B^x , V'_A , V^\bullet_B , n , p . При постоянной температуре решение упрощается, если рассматривать области экспериментальных условий, в которых соотношение электронейтральности (11.1) включает два наибольших слагаемых. Возможны три случая:

$$n = [V^\bullet_B] \quad (12.13)$$

$$p = [V'_A] \quad (12.14)$$

$$n = p \quad (12.15)$$

В случае (12.13) выполняются неравенства: $[V'_A] \ll n$; $p \ll [V^\bullet_B]$, что соответствует низким парциальным давлениям p'_{B_2} над твердой фазой S_{AB} , обогащенной компонентом A . В случае (12.14) выполняются неравенства $n \ll [V'_A]$ и $p \geq [V^\bullet_B]$, что соответствует большим парциальным давлениям p''_{B_2} над твердой фазой S_{AB} , обогащенной компонентом B . В интервале парциальных давлений (p_{B_2}) $p'_{B_2} < p_{B_2} < p''_{B_2}$, справедливы неравенства $n > [V'_A]$ и $p > [V^\bullet_B]$. Поэтому при таких парциальных давлениях p_{B_2} наблюдается собственная проводимость: $n = p$ (12.15). Результаты решения системы уравнений (12.6 – 12.10) и одного из (12.13 – 12.15) для постоянной температуры представлены в таблице 12.1 и на рис. 12.1.

Таблица 12.1

Зависимость дефектного состава соединения S_{AB} от p_{B_2} при $T = const$

	Область I малые p_{B_2} (12.13): $n = V'_B$	Область II $p'_{B_2} < p_{B_2} < p''_{B_2}$ (12.14): $n = p$	Область III большие p_{B_2} (12.15): $n = V'_A$
n	$\left(\frac{K_i \cdot K'_S}{K_a \cdot K_{B_2,V}} \right)^{0.5} \cdot p_{B_2}^{-0.25}$	$K_i^{0.5}$	$K_i \cdot (K_a \cdot K_{B_2,V})^{-0.5} \cdot p_{B_2}^{-0.25}$
p	$\left(\frac{K_i \cdot K_a \cdot K_{B_2,V}}{K'_S} \right)^{0.5} \cdot p_{B_2}^{0.5}$	$K_i^{0.5}$	$(K_a \cdot K_{B_2,V})^{0.5} \cdot p_{B_2}^{0.25}$
V_B^\bullet	$\left(\frac{K_i \cdot K'_S}{K_a \cdot K_{B_2,V}} \right)^{0.5} \cdot p_{B_2}^{-0.25}$	$K_i^{0.5} \cdot K'_S \cdot K_a^{-1} K_{B_2,V}^{-1} \cdot p_{B_2}^{-0.5}$	$K'_S \cdot (K_a \cdot K_{B_2,V})^{-0.5} \cdot p_{B_2}^{-0.25}$
V'_A	$\left(\frac{K_a \cdot K'_S \cdot K_{B_2,V}}{K_i} \right)^{0.5} \cdot p_{B_2}^{0.25}$	$\frac{K_a \cdot K_{B_2,V}}{K_i^{0.5}} \cdot p_{B_2}^{0.5}$	$(K_a \cdot K_{B_2,V})^{0.5} \cdot p_{B_2}^{0.25}$
V_A^\times	Во всех областях $K_{B_2,V} \cdot p_{B_2}^{0.5}$		
V_B^\times	Во всех областях $\frac{K_i \cdot K'_S}{K_a \cdot K_b \cdot K_{B_2,V}} \cdot p_{B_2}^{-0.5}$		

Отметим на рис. 12.1 координаты некоторых важных точек:

$$A \quad n = p = K_i^{0.5}; \quad p_{B_2} = \frac{K'_a}{K_a \cdot K_{B_2,V}} \quad (12.16)$$

$$D \quad p = n = K_i^{0.5}; \quad p_{B_2} = \frac{K_i}{K_a \cdot K_{B_2,V}} \quad (12.17)$$

$$B \quad V'_A = V'_B = (K'_S)^{0.5}; \quad \left(p_{B_2} \right)_{\delta=0} = \frac{K_i \cdot K'_S}{K_a^2 \cdot K_{B_2,V}^2} \quad (12.18)$$

$$C \quad p = n = (K'_S \cdot K_i)^{0.25}; \quad \left(p_{B_2} \right)_{\delta=0} = \frac{K_i \cdot K'_S}{K_a^2 \cdot K_{B_2,V}^2} \quad (12.19)$$

Данные, представленные на рис. 12.1, важны для выбора условий синтеза материалов с заданной концентрацией дефектов. Диапазон возможных значений концентраций дефектов ограничен величинами $p'_{B_2} < p_{B_2} < p''_{B_2}$ в области гомогенности S_{AB} . Для условия $p'_B < p_{B_2} < (p_{B_2})_{\delta=0}$ наблюдается преобладание электронных дефектов, а для $(p_{B_2})_{\delta=0} < p_{B_2} < p'_{B_2}$ – дефектов акцепторного типа (p -тип проводимости). Величина $(p_{B_2})_{\delta=0}$ отвечает стехиометрическому составу. Нужно также отметить, что в диапазоне величин p_{B_2} , отвечающих интервалу между точками A и D , концентрация электронов и дырок является собственной, не зависящей от p_{B_2} . Из рис. 12.1 следует, что в кристалле S_{AB} присутствуют все дефекты, но концентрации их существенно различны.

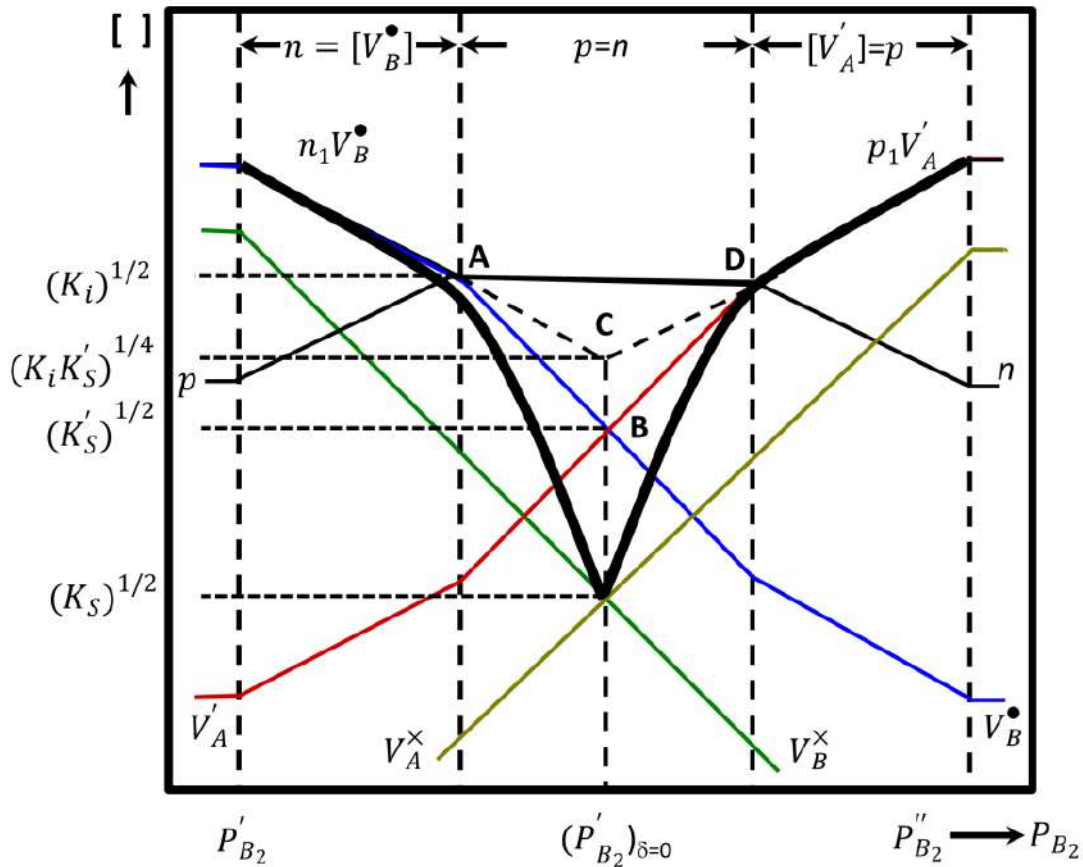


Рис. 12.1. Зависимость дефектного состава твердой фазы S_{AB} от условий синтеза ($p_{B_2} = const, T = const$)

Из условия равенства числа узлов A - и B -типа

$$A_A^x + V_A^x + V_A' = B_B^x + V_B^x + V_B^{\bullet}$$

можно записать выражение для отклонения от стехиометрии:

$$\delta = [B_B^x] - [A_A^x] = V_B^x + V_B^\bullet - V_A^x - V_A^\bullet \quad (12.20)$$

Для больших величин p_{B_2} и при температурах, когда все дефекты ионизированы, получаем, что $V_A^x \ll V_A^\bullet$, $V_B^x \ll V_B^\bullet$, причем $V_B^\bullet \ll V_A^\bullet$. Поэтому

$$\delta \sim V_A^\bullet \quad (12.21)$$

и с помощью таблицы 12.1 можно рассчитать зависимость δ от p_{B_2} . Аналогично можно поступать и для других значений p_{B_2} .

Рассматривая зависимости концентрации дефектов или отклонения от стехиометрии δ от величины p_{B_2} при других температурах, можно получить диаграммы «дефектный состав – парциальное давление – температура», и тем самым условия синтеза твердой фазы с заданным дефектным составом и отклонением от стехиометрии.

12.4. Состояние после охлаждения

Зависимость дефектного состава соединения S_{AB} от состава пара (величины p_{B_2}) на рис. 12.1 представлена для некоторой температуры синтеза $T \gg 25^\circ\text{C}$.

При охлаждении дефектный состав S_{AB} изменяется со временем τ вследствие протекания следующих процессов:

Отвода тепла ($\tau_{охл}$);

Перемещения дефектов, поскольку они стремятся перераспределиться в соответствии с новой температурой. При этом оказывается, что:

а) электронные дефекты перераспределяются ($\tau_{электр}$) быстро:

$\tau_{охл} \gg \tau_{электр}$, поэтому они не закаливаются;

б) атомные дефекты могут связываться в ассоциации или выделяться внутри кристалла на дислокациях. Времена релаксации таких процессов малы, поэтому они приводят к изменению состава при охлаждении: $\tau_{асс} < \tau_{охл}$;

в) если диффузионные пути велики, как, например, для миграции нестехиометрических атомов с поверхности кристалла в его объем, то такие процессы связаны с большими временами релаксации $\tau_{нестех} > \tau_{охл}$ и поэтому они закаливаются.

Таким образом, при закаливании электронные дефекты не закаливаются. Атомные же точечные дефекты, связанные с существенным отклонением от стехиометрии, закаливаются. Состояние кристалла S_{AB} после закаливания схематически изображено жирной линией на рис. 12.1.

12.5. Уточнение и расширение модели

1. Как проверить допущения (раздел 12.2) о типе преобладающих атомных дефектов и кратности их ионизации ? –

а) изучить зависимость $\delta = f(T, p_{B_2})$;

б) сопоставить экспериментальные и расчетные данные.

Если результаты расчета и эксперимента согласуются, то можно полагать, что сделанные допущения верны. Поскольку несколько моделей могут дать одинаковый результат, то требуется дополнительная информация: концентрационная зависимость коэффициентов диффузии, плотности, параметров элементарной ячейки, результаты изучения ионной имплантации и т.д.

2. Проведенные модельные расчеты справедливы и для кристаллов с ионной проводимостью, когда $K'_S > K_i$. В этом случае в таблице 12.1 величина K_i заменяется на K'_S .

3. Часто оказывается, что состав твердой фазы необходимо изменять в более широких пределах, чем позволяет область гомогенности. С этой целью, а также для модифицирования свойств, используют легирование (раздел 13).

13. ДЕФЕКТНЫЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ ФАЗ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Введение в кристалл химического соединения атомов нового дополнительного компонента называется легированием (от лат. слова *ligare* = введение) и позволяет решить следующие практически важные задачи:

1. Изменить состав исходной твердой фазы в более широких пределах. Например, концентрация дырок и электронов в чистом теллуриде кадмия изменяется в пределах $\pm 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Легирование позволяет получить концентрацию дырок и электронов до 10^{20} см^{-3} (медь, серебро, галлий, индий), $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (германий, олово).

2. Использовать быстродиффундирующие примеси и сократить время синтеза образца нужного состава.

3. Создать новые типы дефектов и реализовать качественно новые свойства. Например, при легировании теллурида свинца индием возникают аномально высокая фоточувствительность, проводимость и явление задержанной фотопроводимости.

Рассмотрим следующие вопросы:

1. Какие дефекты создают атомы примеси F в кристаллической решетке химического соединения;

2. Электрическую активность возникающих дефектов;

3. Механизм компенсации заряда;
4. Факторы, определяющие растворимость примеси.

13.1. Тип дефектов, создаваемых примесными атомами

В качестве примера рассмотрим легирование соединения AB атомами примеси F . В кристалле соединения AB атомы примеси F могут занимать узлы атомов A (F_A^x), атомов B (F_B^x) или попадать в междоузлия (F_i^x). Конкретное местонахождение атомов примеси определяется энергией их введения ΔG_p , которая, в свою очередь, зависит от соотношения сил притяжения (образование и разрыв химических связей) и отталкивания (размерный эффект).

Если атомы A и B сильно различаются по электроотрицательности (по мере способности атома притягивать электрон), то решающим является энергетический фактор (ΔH). В этом случае атомы примеси стремятся занять узлы тех атомов, которые ближе к ним по своей химической природе (электроотрицательности). Например, атомы кислорода, серы в теллуриде кадмия занимают узлы атомов теллура: O_{Te}^x, S_{Te}^x . Если же по своей химической природе (электроотрицательности) атомы примеси F занимают промежуточное положение между атомами A и B , то возможно амфотерное поведение атомов F , которые могут занимать узлы атомов A и B : F_A^x, F_B^x . Например, германий замещает атомы кадмия при низких (Ge_{Cd}^x) и атомы теллура (Ge_{Te}^x) – при высоких температурах. Энергия внедрения атомов F в междоузлия обычно мала, поэтому решающим оказывается размерный (ΔS) фактор. В междоузлия в этом случае попадают лишь атомы с малыми радиусами, например, атомы меди, лития.

При концентрациях примеси более 10^{16} см^{-3} возможно образование ассоциаций примесных и собственных (связанных с отклонением от стехиометрии) дефектов. Например, при легировании теллурида кадмия германием возникают ассоциации $(Ge_{Cd}^x \cdot V_{Cd}')^x$, выступающие как акцепторы с энергией ионизации 0,62 эВ, которая оказывается меньше, чем энергия ионизации (0,9 эВ) вакансий атомов кадмия, являющихся акцепторами.

13.2. Электрическая активность

Электроактивность дефектов замещения F_A^x и F_B^x определяется разностью числа валентных^{*)} электронов примесного F и замещаемого атомов, поскольку атомы приме-

^{*)} Число валентных электронов равно номеру группы в коротком варианте Периодической системы элементов.

си стремятся к той же электронной конфигурации, что и нормальные составляющие решетки. Если число валентных электронов атомов F больше, чем у замещаемых атомов, то они являются донорами. Если же это число меньше, то атомы F – акцепторы. Например, элементы первой группы Периодической системы в теллуриде кадмия являются акцепторами, а элементы третьей группы – донорами. При изовалентном же замещении, когда атом примеси и замещаемый атом имеют одинаковое количество валентных электронов, возможно образование в запрещенной зоне ловушек для свободных носителей. Их можно обнаружить по оптическим свойствам (люминесценции).

Междоузельные катионные центры F^x действуют как доноры, если они электроположительны (междоузельная медь в халькогенидах свинца) или как акцепторы, если они электроотрицательны (практически не наблюдались).

13.3. Механизм компенсации заряда

Условие сохранения электронейтральности кристалла требует компенсации заряда дефекта, возникающего при легировании. При изовалентном легировании новых заряженных центров не возникает. Рассмотрим случаи, когда валентности примеси F и замещаемого атома A или B неодинаковы.

I. Механизм контролируемых атомных дефектов

Образование заряженных дефектов и механизм компенсации их заряда можно рассмотреть на примере легирования хлорида калия KCl хлоридом кальция CaCl₂.

Атом кадмия занимает катионные узлы Cd_k в решетке KCl, так как по электроотрицательности атомы калия близки к атомам кадмия, но существенно отличаются от атомов хлора. Дефекты Cd_k являются донорами: $Cd_k^x = Cd_k^\bullet + e'$, так как валентность атома кадмия на единицу больше валентности атома калия. Положительный заряд возникающего центра может быть скомпенсирован двумя способами:

Во-первых, образованием отрицательно заряженной катионной вакансии



Во-вторых, созданием отрицательно заряженного междоузельного атома хлора



В первом случае два атома хлора ($2Cl_{Cl}^x$) достраивают анионную подрешетку. В силу сохранения характерного для структуры KCl отношения числа анионных и катионных узлов (1:1), при такой достройке возникают две катионные вакансии ($2V_k$). Одну из них занимают атомы кадмия ($Cd + V_k = Cd_k$), а другая действует как акцептор ($V_k^x = V_k' + h^\bullet$) и компенсирует заряд примесного центра (Cd_k^\bullet).

Во втором случае анионную подрешетку достраивает один атом хлора, а второй

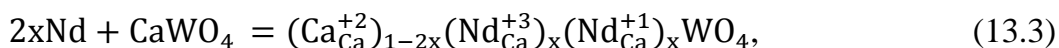
занимает междоузельное положение и действует как донор: $Cl_i^x = Cl_i^\bullet + e'$.

Отметим, что оба случая иллюстрируют компенсацию заряда с помощью механизма контролируемых атомных дефектов. Так как экспериментальная плотность при легировании уменьшается, то наиболее вероятно образование вакансий. Если бы образовались дефекты Cl_i^x , то плотность увеличилась.

II. Механизм контролируемой валентности

При легировании соединений переходных элементов атомы примеси могут изменять валентность атомов матрицы. Например, при введении в решетку NiO небольшого количества Li_2O общая электронейтральность кристалла сохраняется за счет изменения валентности ионов никеля: $xLi_2O + NiO = (Ni_{1-x}^{+2}Li_x^{+3})O_{1+x}$. При этом часть двухвалентных ионов никеля в количестве, равном числу введенных атомов лития переходит в трехвалентное состояние.

В свою очередь, валентность примесных атомов переходных элементов может изменяться под влиянием поля матрицы исходного кристалла, например, при легировании $CaWO_4$ (структура шеелита) неодимом, компенсация заряда реализуется за счет перехода одного из двух атомов неодима в аномальное одновалентное состояние.



если атомы неодима занимают узлы атомов кальция.

Рассмотренный механизм назван (Селвуд) **механизмом индуцированной валентности**. Он имеет важное значение для понимания свойств **высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП)**.

Перестройка решетки матрицы для компенсаций избыточного заряда происходит в соответствии с минимальным изменением энергии. Вообще говоря, компенсация заряда увеличивает изменение энергии замещения, вследствие чего растворимость должна уменьшаться.

13.4. Факторы, определяющие растворимость примеси

Максимальное количество растворенной примеси определяется фазовой диаграммой, а точнее, границей области гомогенности соответствующего твердого раствора. В свою очередь, она определяется кристаллохимическими и термодинамическими свойствами как твердой фазы (G^S), так и питающей среды (G^F) – расплава, пара и т.д., так

как их равновесию отвечает условие $\mu_i^S = \mu_i^F$ или $\left(\frac{\partial G}{\partial x_F}\right)_{P,T}^S = \left(\frac{\partial G}{\partial x_F}\right)_{P,T}^F$. Коэффициент

распределения $K = \frac{x_F^S}{x_F^P}$ примеси F между фазами можно вычислить из термодинамических свойств фаз и фазовой диаграммы. Например, для $T = T_1$ в случае идеальных растворов

$$x_F(K-1) = \frac{\Delta H_{m,AB}}{RT_{m,AB}^2}(T_{m,AB} - T_1), \quad (13.4)$$

где $x_F - F$ в расплаве при $T = T_1$, $H_{m,AB}$ и $T_{m,AB}$ – энтальпия и температура плавления соединения AB , R – газовая постоянная.

13.5. Зависимость дефектного состава твердой фазы от условий синтеза

Рассмотрим зависимость дефектного состава фазы S_{AB} , легированной атомами компонента F , от условий синтеза. Система $A-B-F$ является трехкомпонентной. Твердую фазу можно синтезировать из расплава или пара. В соответствии с фазовой диаграммой трехкомпонентной системы состав получаемой фазы в первом случае соответствует поверхности солидуса, то есть максимальной растворимости компонентов. Твердую фазу S_{ABF} состава, находящуюся внутри области гомогенности, можно синтезировать из пара, то есть с использованием равновесия двух фаз ($r = 2$): пар (V) + твердое (S). Число степеней свободы, или число независимых операционных параметров синтеза в этом случае равно трем: $c = k + 2 - r$ (уравнение (1.19)) $= 3 + 2 - 2 = 3$. Такими параметрами могут быть, например, температура T и два парциальных давления p_{B_2} и p_F над твердой фазой ABF . Поставленную задачу сформулируем следующим образом. Пусть кристалл ABF нагревается при некоторой температуре T в паре с фиксированными и известными величинами p_{B_2} и p_F . Требуется вычислить зависимость концентраций дефектов от условий синтеза: $[] = f(T, p_{B_2}, p_F)$.

13.5.1. Допущения

1. Дефектный состав известен: $V_A^x, V_B^x, V_A', V_B', n, p, F_A^x, F_A'$ (то есть примесь F замещает атомы A и является донором).

2. Известны ширина запрещенной зоны E_g , а также энергии E_a, E_b, E_F ионизации дефектов:

$$V_A^x = V_A' + h^{\cdot}; \quad E_a;$$

$$V_B^x = V_B' + e'; \quad E_b;$$

$$F_B^x = F_B^\bullet + e'; \quad E_F.$$

3. Твердая фаза является электронным проводником $K_i > K'_S$ и $n > V'_A$; $p > V_B^\bullet$ и F_A^\bullet .

4. Концентрация дефектов невелика, то есть дефекты не взаимодействуют между собой и коэффициенты активности близки к единице.

5. Концентрация $[F]$ известна.

6. Известны все константы равновесия дефектов.

7. Пар в системе состоит из атомов A , F и молекул AB и B_2 , между которыми имеются два независимых уравнения связи:

$$ABF^S = A^V + B_2^V + F^V; \quad K_{AB} = p_A \cdot p_{B_2}^{1/2} \cdot p_F \quad (13.5)$$

$$ABF^S = AB^V + F^V; \quad K_1 = p_{AB} \cdot p_F \quad (13.6)$$

Таким образом, независимыми переменными, определяющими состав пара и твердой фазы ABF , являются два из пяти парциальных давления, например, p_{B_2} и p_F .

Поскольку $K = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$, где ΔH – изменение энтальпии реакции, k – постоянная Больцмана, T – температура, то поставленная задача может быть сформулирована иначе: требуется аналитически найти зависимость $[] = f(K, p_{B_2}, p_F)$.

13.5.2. Решение задачи

Для нахождения зависимости каждого из восьми неизвестных от p_{B_2} , p_F и T или от p_{B_2} , p_F , K составим систему из восьми независимых уравнений

$$\langle 0 \rangle = V_A' + V_B^\bullet; \quad H'_S; \quad K'_S = [V_A'] \cdot [V_B^\bullet] \quad (13.7)$$

$$V_A^x = V_A' + h^\bullet; \quad E_a; \quad K_a = p \cdot [V_A'] \cdot [V_A^x]^{-1} \quad (13.8)$$

$$V_B^x = V_B^\bullet + e'; \quad E_b; \quad K_b = n \cdot [V_B^\bullet] \cdot [V_B^x]^{-1} \quad (13.9)$$

$$\langle 0 \rangle = e' + h^\bullet; \quad E_g; \quad K_i = n \cdot p \quad (13.10)$$

$$1/2 B_2^V = B_B^x + V_A^x; \quad K_{B_2, V} = [V_A^x] \cdot p_{B_2}^{-0.5} \quad (13.11)$$

$$F^V = F_A^x + V_B^x; \quad K_{F, V} = [V_B^x] \cdot [F_A^x] \cdot p_F^{-1} \quad (13.12)$$

$$F_A^x = F_A^\bullet + e'; \quad K_F = n \cdot [F_A^\bullet] \cdot [F_A^x]^{-1} \quad (13.13)$$

$$n + [V_A'] = p + V_B^\bullet + F_A^\bullet \quad (13.14)$$

Реакции (13.7), (13.11), (13.12) описывают образование нейтральных атомных дефектов. Возникновение электронов и дырок за счет отклонения от стехиометрии описывается реакциями (13.8), (13.9), (13.11), а из-за переходов валентная зона – зона проводимости (собственная проводимость) – реакцией (13.10). Реакция (13.13) описывает возникновение свободных носителей в результате легирования. Решая систему из восьми уравнений с восемью неизвестными, можно получить искомые аналитические зависимости $[] = f(T, p_{B_2}, p_F)$.

13.5.3. Графическое представление решения задачи

Графически решение задачи может быть представлено в координатах: $[] = f(p_{B_2})_{T, p_F}$. Рассмотрим как пример случай $T = const, p_F = [F] = const$. В зависимости от величины парциального давления p_{B_2} можно выделить четыре области зависимостей $[] = f(p_{B_2})_{T, p_F}$, представленных на рис. 13.1.

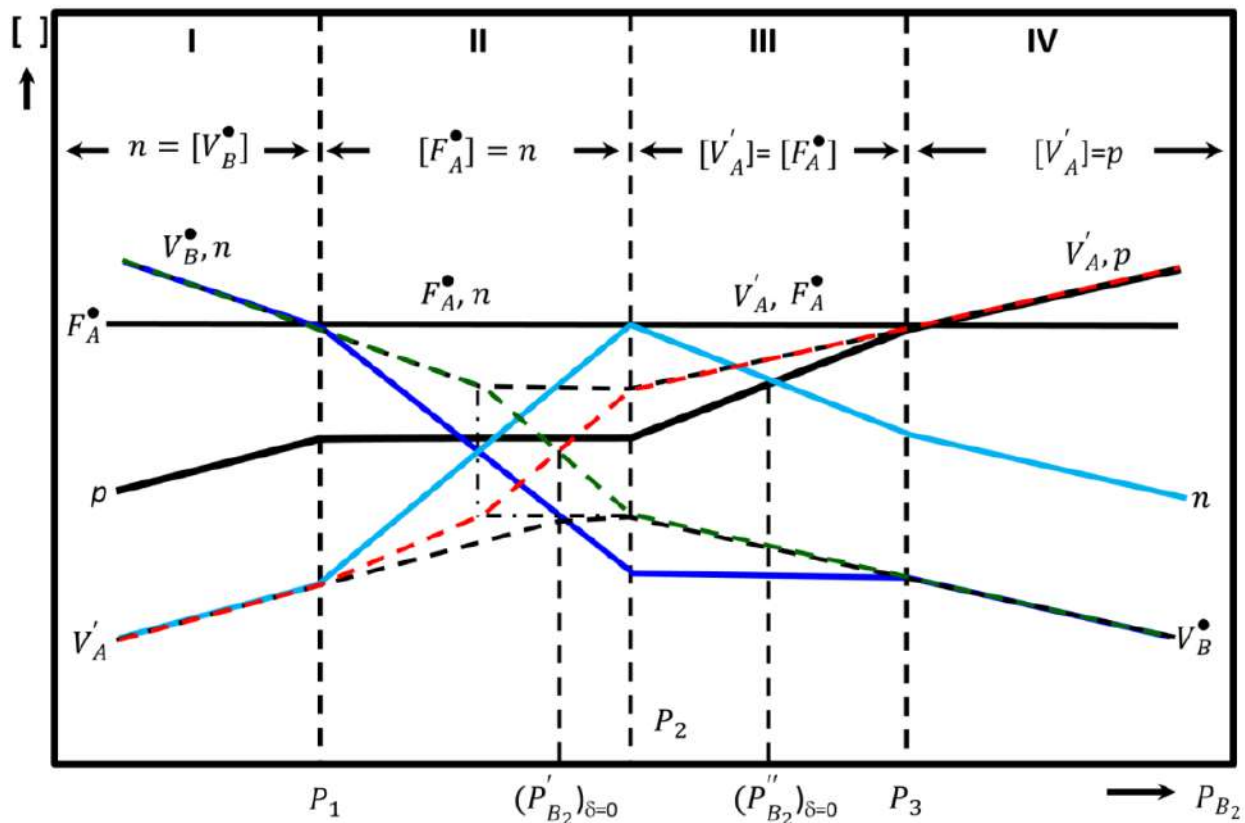


Рис. 13.1. Зависимость дефектного состава твердой фазы S_{AB} , легированной донорной примесью F

Область I низких величин p_{B_2} . Так как $V_B^\cdot > p$, $V_A' < n$ и $F_A < V_B^\cdot$, то уравнение (13.14) можно аппроксимировать наибольшими слагаемыми в виде (13.14,а) $n = [V_B^\cdot]$.

Так как V_B^\cdot с ростом p_{B_2} уменьшается, а $F_A^\cdot = const$, то при некотором значении $p_{B_2}=p_1$ справедливы неравенства $n > V_A'$, $F_A^\cdot > V_B^\cdot$ и условие (13.14) превращается в (13.14,б): $F_A^\cdot = n$. Оно соответствует области II. Здесь с ростом p_{B_2} V_B^\cdot уменьшается, а V_A' увеличивается. Так как $F_A^\cdot = const$ и $F_A^\cdot = n$, то концентрация электронов фиксирована и не зависит от p_{B_2} . В отличие от нелегированного **AB** (тонкие линии на рис. 13.1) в области II нет p - n перехода, F_A^\cdot уменьшает, кроме того, растворимость V_B^\cdot и увеличивает растворимость V_A' . Последний факт связан с взаимодействием одноименных ионов.

В области II V_A' растет и при некотором значении p_{B_2} условие (13.14) переходит в (13.14,в): $F_A^\cdot = V_A'$. В этой области III величина V_A' обусловлена постоянством концентрации легирующей примеси.

Увеличение p_{B_2} в области III приводит к росту концентрации дырок p и уменьшению концентрации электронов за счет увеличения отклонения от стехиометрии (реакции (13.8) и (13.10)). Поэтому в области III при

$$(p_{B_2}'')^F_{\delta=0} = \frac{[F]^2 \cdot K_i}{K_a^2 \cdot K_{B_2,V}^2} \quad (13.15)$$

наблюдается p - n переход. Эта величина $(p_{B_2}'')^F_{\delta=0}$ отличается от значения $(p_{B_2}')_{\delta=0}$ для нелегированного **AB**

$$\Delta \ln(p_{B_2})_{\delta=0} = \ln \frac{[F]^2 \cdot K_i}{K_a^2 \cdot K_{B_2,V}^2} - \ln \frac{K_i \cdot K'_S}{K_a^2 \cdot K_{B_2,V}^2} = \ln \frac{[F]^2}{K'_S} \quad (13.16)$$

С ростом величины p_{B_2} в области III концентрация дырок p растет, но $F_A^\cdot = const$. Поэтому при $p_{B_2} = p_3$ условие (13.14в) переходит в $p = V_A'$ (область IV).

В области IV концентрация дефектов, как и в области I, определяется не примесью, а величиной p_{B_2} , то есть отклонением от стехиометрии.

Из рис. 13.1 можно сделать следующие выводы.

1. Дефектный состав зависит от двух независимых параметров: p_F и p_{B_2} . Первый из них определяет содержание примеси, второй – отклонение от стехиометрии.

2. Концентрация введенной примеси зависит не только от p_F , но и от p_{B_2} , что следует из совместного анализа констант равновесия реакций (13.7), (13.11), (13.12).

$$F_A^x = \frac{K_{F,V} \cdot p_F}{[V_B^x]} = \frac{K_{F,V} \cdot p_F \cdot [V_A^x]}{K_S} = \frac{K_{F,V} \cdot K_{B_2,V} \cdot p_F \cdot p_{B_2}^{-1/2}}{K_S} \quad (13.17)$$

Влияние примеси и отклонения от стехиометрии взаимное: рост p_{B_2} увеличивает концентрацию V_A^x , следовательно, растворимость примеси F , и наоборот.

При высоких концентрациях дефектов возможно их взаимодействие и образование новых дефектов, обуславливающих новые свойства. Например, в теллуриде кадмия, легированном индием, наблюдались центры $(\text{In}_{\text{Cd}}^{\bullet} \cdot V_{\text{Cd}}'')$, в сульфиде кадмия – оптически активные центры $(\text{Cu}_{\text{Cd}}' \cdot \text{Cu}_i)$, $[V_{\text{Cd}}'' \cdot (\text{Cl}_S')_2]$.

3. Рассмотренная модель зависимости дефектного состава от p_{B_2} , p_F , T позволяет с помощью легирования прогнозировать условия синтеза материалов с заданными составом и свойствами.

14. ФАЗОВЫЕ РЕАКЦИИ И ОСНОВНЫЕ ТИПЫ НОНВАРИАНТНЫХ РАВНОВЕСИЙ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Фазовые реакции – это процессы превращения фаз в системе, когда интенсивные параметры (температура, давление и состав фаз) остаются постоянными, но количества одних фаз увеличиваются за счет других фаз. Общее количество каждого компонента при этом сохраняется. Фазовые реакции обратимы и протекают в невариантных эвтектических и перитектических точках [20, 21]. **Ноновариантными** называют системы, в которых число степеней свободы равно нулю.

В зависимости от природы, состава фаз и температур плавления невариантных точек в двухкомпонентных системах $A - B$ известны различные типы моновариантных равновесий и фазовых реакций. Они представлены в табл. 14.1, причем принимается, что компонент A обладает большим давлением пара, поэтому пар обогащен этим компонентом. Рассматриваются также системы, образующие конгруэнтно плавящееся ($x^S = x^L$) и сублимирующее ($x^S = x^V$) химическое соединение. В соответствии с правилом фаз (1.19), представленном в разделе 1.3, совпадение состава фаз приводит к условию $\alpha = 1$ и невариантному равновесию. Эти случаи $S_{AB}=L$ ($x^S = x^L$) и $S_{AB}=V$ ($x^S = x^V$) указаны в таблице 14.1.

Таблица 14.1

Типы невариантных равновесий и фазовые реакции в двухкомпонентных неконденсированных системах

Название равновесия	Реакция	Вид фрагмента T - x -проекции	Вид фрагмента P - T -проекции
Эвтектическое	$L \xrightarrow{T\downarrow} S_1 + S_2$		
Перитектическое	$S_1 \xrightarrow{T\uparrow} L + S_2$		

Название равновесия	Реакция	Вид фрагмента T - x -проекции	Вид фрагмента P - T -проекции
Монотектическое	$L_2 \xrightarrow{T\downarrow} S + L_1$		
Синтектическое	$S \xrightarrow{T\uparrow} L_1 + L_2$		
Эвтектоидное	$S_2 \xrightarrow{T\downarrow} S_1 + S_3$		
Перитектоидное	$S_2 \xrightarrow{T\uparrow} S_1 + S_3$		
Синтектоидное	$S_2 \xrightarrow{T\uparrow} S_1 + S_3$		

Название равновесия	Реакция	Вид фрагмента T - x -проекции	Вид фрагмента P - T -проекции
Монотектоидное	$S_2 \xrightarrow{T \downarrow} S_1 + S_3$		
Конгруэнтное плавление ($S_{AB}=L$) при конгруэнтной сублимации ($S_{AB}=V$)	$S_1 \xrightarrow{T \uparrow} L$ $\frac{dx}{dT} = 0$ $S_{AB}=L$ при T_m^{cong} $S_{AB}=V$ при T_{sub}^{cong} $L=V$ при T_v^{cong}		
Конгруэнтное плавление ($S_{AB}=L$) при incongruentной сублимации	$S_1 \xrightarrow{T \uparrow} L$ $\frac{dx}{dT} = 0$ $S_{AB}=L$ при T_m^{cong}		

T_m^{max} – максимальная температура плавления;

T_m^{cong} – температура конгруэнтного плавления;

T_{sub}^{cong} – максимальная температура конгруэнтной сублимации.

15. НЕКОТОРЫЕ ПРАВИЛА ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ [9, 22, 23]

15.1. Правило фаз

Оно обсуждалось в разделе 1.6 и заключается в том, что число степеней свободы c равно числу компонентов k плюс 2 минус число фаз r : $c = k + 2 - r$. При построении диаграмм оно не может нарушаться, в частности, число фаз r , находящихся в равнове-

сии, не может превышать величину $r = k + 2 - \alpha$, если на s -переменных наложено α независимых ограничений.

15.2. Правило соприкасающихся фазовых полей

Оно заключается в том, что r -фазная область (включающая r -фаз) может соприкасаться с областью, содержащей $r \pm 1$ фаз, или две фазовые области, разделенные друг от друга поверхностью (или линией), различаются между собой на одну фазу. Правило является достаточно общим. В двухкомпонентной системе при фиксированных давлении $((T-x)_P$ -сечение, см рис.2.4,а, б; 3.9,а, б; 5.14,а-г) или температуре $((P-x)_T$ -сечение, см. рис. 2.4,в,г; 3.9,в,г; 5.15) границы фазовых областей являются линиями. Двухфазные области могут соприкасаться с одно- или трехфазными, однофазные области с двух- и трехфазными и т. д.

15.3. Правило пересечения линий, ограничивающих однофазные области

Оно заключается в том, что границы однофазных полей пересекаются таким образом, что при продолжении за точку пересечения они попадают в соприкасающиеся двухфазные области. Это правило следует из того, что за точкой пересечения одна из равновесных фаз становится метастабильной. Таким образом, границы однофазной области должны пересекаться под углом меньше 180° .

Следует также отметить, что при построении $(T-x)_P$ - и $(P-x)_T$ -сечений из возможных точек пересечения физический смысл имеют лишь те, которые образовались при пересечении сопряженных линий, т. е. линий, представляющих равновесные фазы (см. разделы 3.3, 5.4, 6.6, 6.7).

15.4. Правило Скрейнмакера [10]

Оно уточняет предыдущее правило и определяет последовательность пересечения линий моновариантного равновесия в инвариантных точках.

Линии трехфазного равновесия на рис. 5.10 пересекаются в инвариантных точках в определенной последовательности, которая определяется **правилом Скрейнмакера** [10].

Рассмотрим точку O_1 четырехфазного равновесия $S_A + V + L + S_{AB}$ (рис. 5.10,б). Расположим фазы $\Phi_1 = V$; $\Phi_2 = S_A$; $\Phi_3 = L$; $\Phi_4 = S_{AB}$ в порядке возрастающего содержания в них компонента **B**, что определяется с помощью T - x -проекции (рис. 5.10,а). Далее обозначим моновариантные равновесия номером отсутствующей фазы: I – $\Phi_2\Phi_3\Phi_4$,

II – $\Phi_1\Phi_3\Phi_4$, III – $\Phi_1\Phi_2\Phi_4$; IV – $\Phi_1\Phi_2\Phi_3$, а метастабильные системы – штрихом.

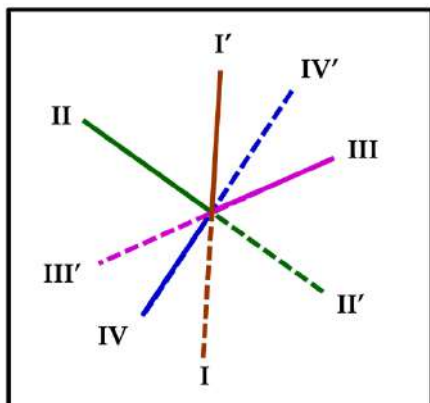


Рис. 15.1. Схема расположения линий трехфазного равновесия вблизи инвариантной точки (правило Скрейнмакенса)

Тогда в соответствии с правилом Скрейнмакенса линии трехфазного равновесия должны располагаться в следующем порядке I–II'–III–IV'–I'–II–III'–IV (рис. 15.1). При продолжении за точку пересечения две из трех фаз становятся метастабильными. Таким образом, границы одно- и двухфазных областей должны пересекаться под углом меньше 180° . Правило имеет важное практическое значение при построении фазовых диаграмм.

15.5. Правило растворимости

Оно отмечает тот факт, что все твердые фазы в системе растворяют компоненты и имеют некоторую область гомогенности (см. раздел 6).

16. ОШИБКИ ПРИ ПОСТРОЕНИИ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ [22, 23]

Рассмотрим некоторые ошибки, встречающиеся при построении диаграмм состояния. На рис. 16.1 приведено $(T-x)_P$ -сечение $P-T-x$ диаграммы бинарной системы, образующей химические соединения и с ограниченной растворимостью компонентов в твердых фазах. Ошибки построения на рис. 16.1 выделены штрих-пунктирной линией.

Ошибка 1. В точке *b* нарушено правило пересечения линий, ограничивающих однофазные области.

Ошибка 2. Линия *ab* соединяет две равновесные фазы и в соответствии с правилом фаз $c = 2 + 2 - 2 - 1$ ($P = \text{const}$) $= 1$ не может быть горизонтальной. Кроме того, здесь нарушено правило 2, поскольку две двухфазные области соприкоснуться не могут.

Ошибка 3. Нарушено правило фаз. Для чистого компонента *A* равновесие двух фаз при фиксированном давлении должно быть инвариантным: $c = 1 + 2 - 2 - 1 = 0$. На рис. 16.1 двухфазная область для чистого компонента существует в диапазоне температур $c - d$.

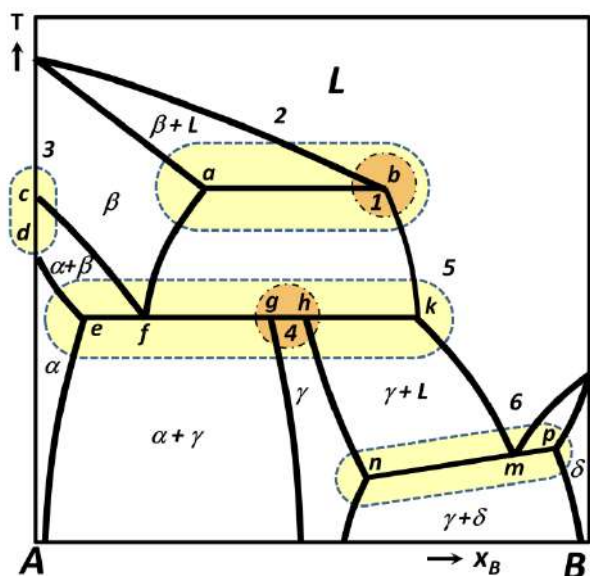


Рис. 16.1. Ошибки построения фазовых диаграмм (1 – 6)

Ошибка 4. Линия fk соединяет три фазы β , γ , L , находящиеся в равновесии, причем каждая из них имеет один фиксированный состав. На рис. 16.1 фаза γ представлена интервалом составов gh , что нарушает правило фаз. Нарушено и правило соприкасающихся фазовых полей, поскольку вдоль линий gh граничат трех (β , γ , L)- и однофазная (γ) области.

Ошибка 5. Линия efk соединяет четыре фазы (α , β , γ , L), находящиеся в равновесии: $c = 2 + 2 - 4 - 1$ (постоянное давление) $= -1 < 0$, что противоречит правилу фаз,

Ошибка 6. Линия ptr соединяет три фазы (α , β , γ , L), находящиеся в равновесии. При постоянном давлении число степеней свободы равно нулю: $c = 2 + 1 - 3 = 0$, поэтому равновесие является нонвариантным и должно реализоваться при постоянной температуре. Таким образом, линия ptr проведена с нарушением правила фаз.

Правильный вид $(T-x)_P$ -сечения изображен на рис. 16.2.

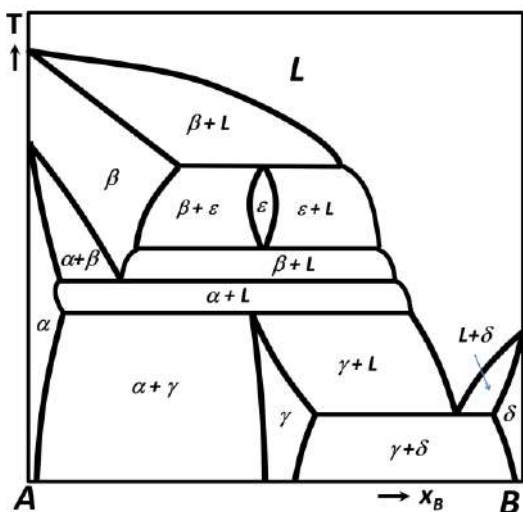


Рис. 16.2. Правильное построение фазовой диаграммы, изображенной на рис. 16.1

17. ЗАДАЧИ НА ПОСТРОЕНИЕ T - x - И P - T -ПРОЕКЦИЙ И СЕЧЕНИЙ

17.1. Пример построения T - x - и P - x - проекций

Дано: P - T -проекция бинарной системы A - B .

Решить: Построить взаимосогласованные T - x - и P - x -проекции.

Предлагаемая задача не имеет однозначного решения, так как по одной проекции невозможно однозначно построить две других. Смысл задания заключается в предположении о фазах, которые могут образовываться в данной системе. Это могут быть разнообразные химические соединения и AB , и AB_2 , и A_nB_m . При решении задачи выбор может быть произвольным, но при этом следует руководствоваться здравым смыслом о ширине области гомогенности фаз химических соединений или промежуточных твердых растворов. На соответствующих T - x - и P - x -проекциях необходимо зафиксировать составы фаз химических соединений или промежуточных твердых растворов. В соответствии с выбранными фазами необходимо назвать линии монвариантных равновесий на P - T -проекции. Последовательность фаз в названиях линий монвариантных равновесий должны соответствовать последовательности составов равновесных фаз при последовательном повышении концентрации одного из выбранных компонентов при переходе от фазы к фазе (рис. 17.1).

Решение

Допустим, что мы имеем дело с бинарной системой AB , в которой существует одно химическое соединение AB , плавящееся и сублимирующее конгруэнтно. При этом со стороны обоих чистых компонентов образуются эвтектические равновесия.

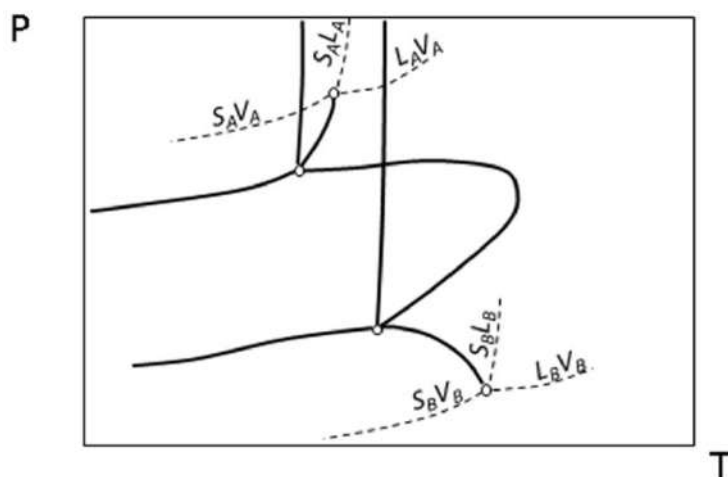


Рис. 17.1. P - T -проекция бинарной системы A - B

На первой стадии для заданной P - T -проекции необходимо расписать области бивариантных равновесий (рис. 17.2). На P - T -проекции они ограничиваются линиями

моновариантных равновесий, которые содержат паровую фазу. То есть одна из двух фаз, находящихся в бивариантном равновесии на данной проекции, является паровой (V).

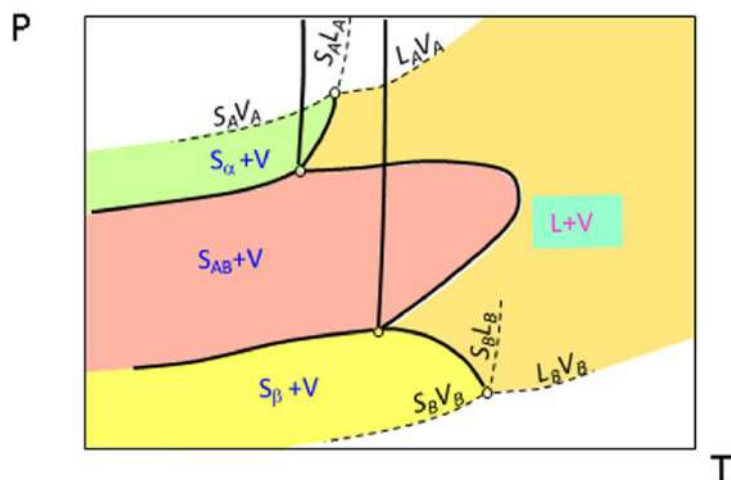


Рис. 17.2. P – T -проекция бинарной системы A – B с областями бивариантных равновесий

После формирования бивариантных равновесий необходимо обозначить линии моновариантных равновесий (рис. 17.3).

В случае бинарной системы в каждом моновариантном равновесии принимают участие по 3 фазы. Для линий моновариантных равновесий, отделяющих одну область бивариантного равновесия от другой (например, $S_{AB} + V$ и $S_{\alpha} + V$), обозначение включает индексы всех фаз, которые принимают участие в обоих бивариантных равновесиях ($S_{AB}VS_{\alpha}$). Следует подчеркнуть, что на первой стадии решения задачи последовательность фаз при описании линии не имеет значения. Однако, в дальнейшем, для корректного построения T – x - и P – x -сечений порядок фаз в названии линии моновариантного равновесия должен быть строго детерминирован: в названии моновариантного равновесия фазы следует располагать по возрастанию концентрации одного из компонентов при переходе от одной фазы к другой на T – x - и P – x -проекциях.

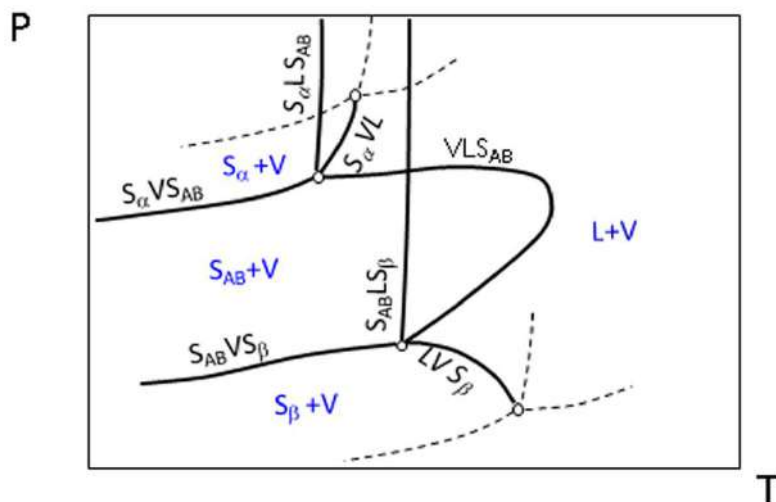


Рис. 17.3. P – T -проекция бинарной системы A – B с линиями моновариантных равновесий

Неправильная последовательность чередования фаз не позволит построить T -х-и P -х-сечения: области существования индивидуальных фаз будут пересекаться, чего не может быть на самом деле. Поэтому, если при решении задачи вы сталкиваетесь с такой ситуацией, то необходимо вернуться к ранее построенным T -х-и P -х-проекциям, пересмотреть предыдущее решение и заново построить соответствующие T -х- и P -х-проекции и сечения.

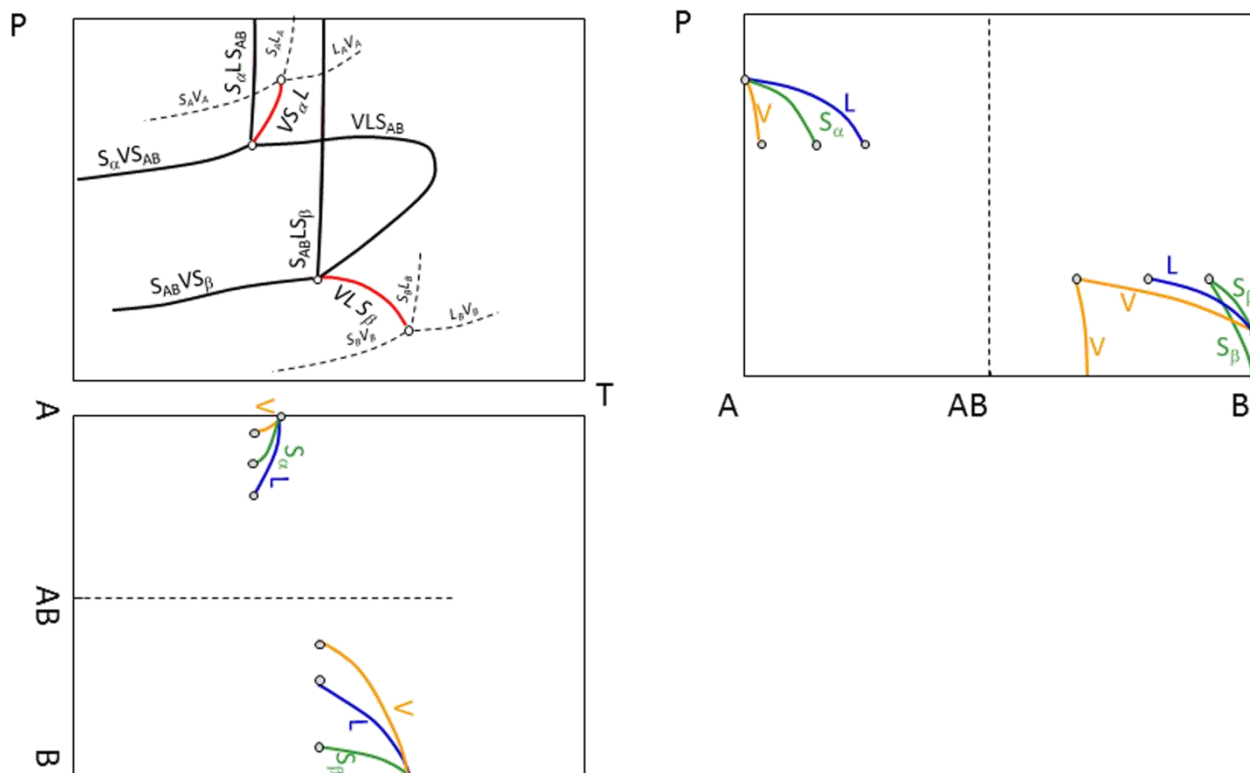


Рис. 17.4. Построение T -х-и P -х-проекций бинарной системы A – B (шаг 1)

Каждое из моновариантных равновесий $VS_\alpha L$ и LVS_β на T -х- и P -х-проекции

отображается в виде трех линий, характеризующих составы сосуществующих фаз V , S_α , L и L , V , S_β соответственно (рис. 17.4 – 17.8).

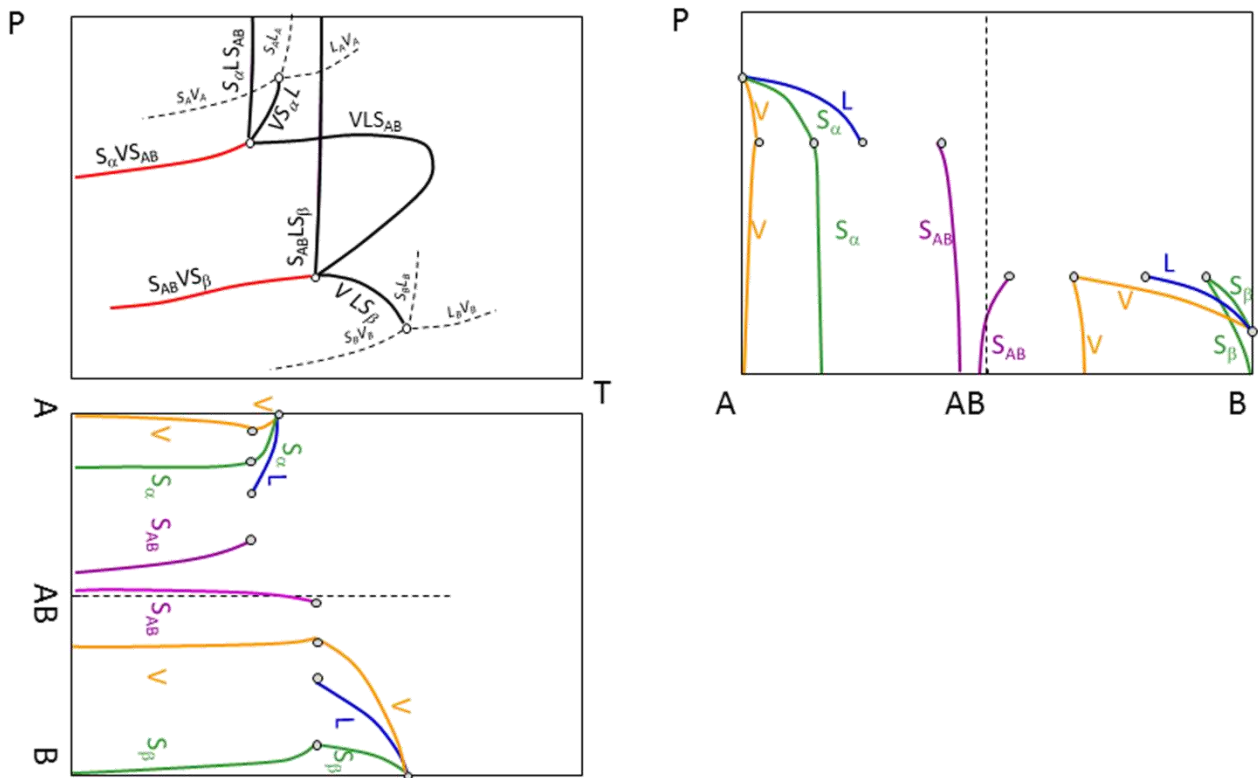


Рис. 17.5. Построение T - x и P - x -проекций бинарной системы $A-B$ (шаг 2)

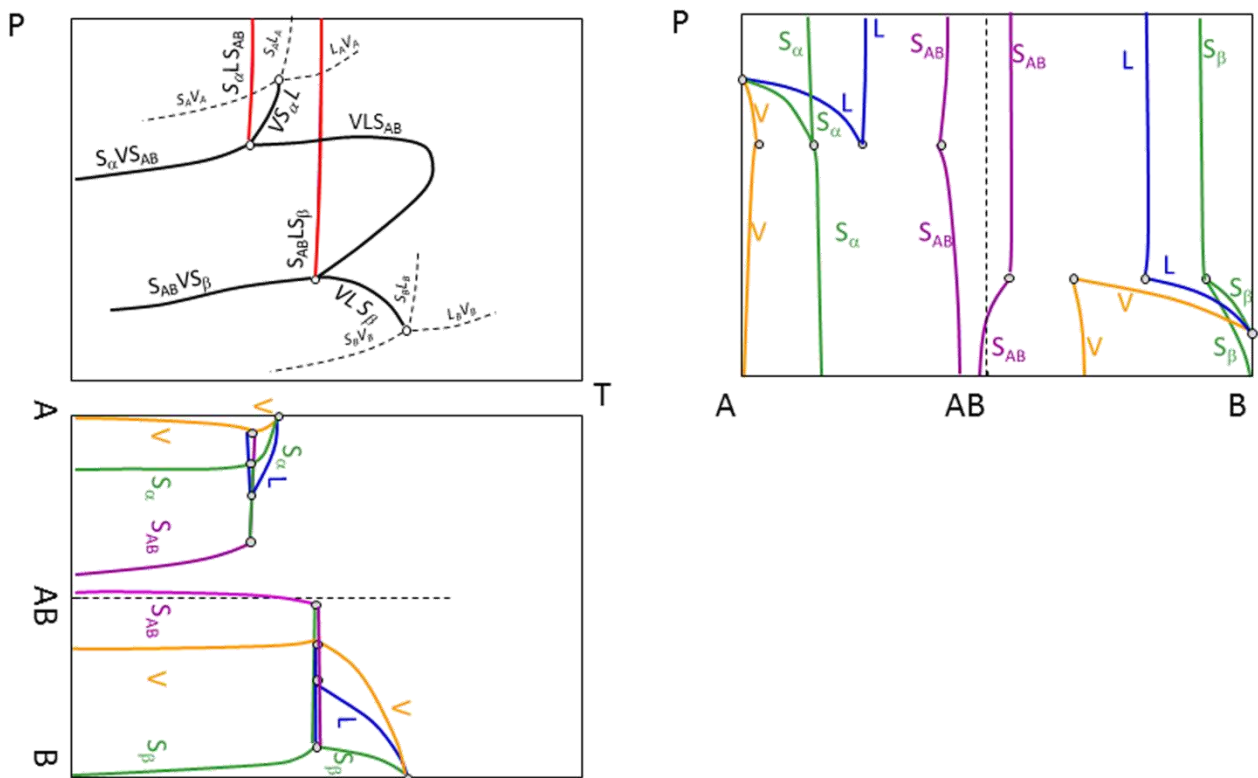


Рис. 17.6. Построение T - x и P - x -проекций бинарной системы $A-B$ (шаг 3)

Равновесия LVS_{AB} на T - x и P - x проекциях отображаются в виде трех линий с экстремумами, пересечениями и скрещиваниями, характеризующими составы сосуществующих фаз L , V и S_{AB} (рис. 17.7 – 17.8).

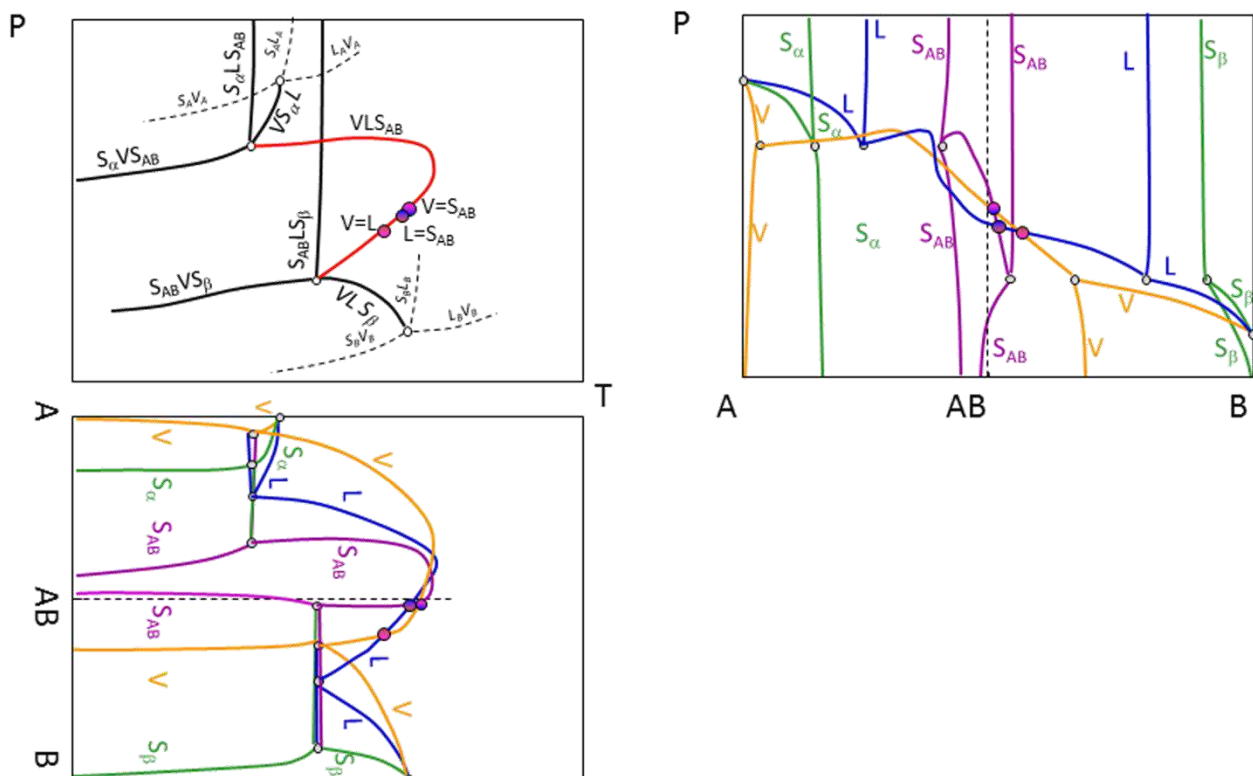


Рис. 17.7. Построение T - x и P - x проекций бинарной системы $A-B$ (шаг 4)

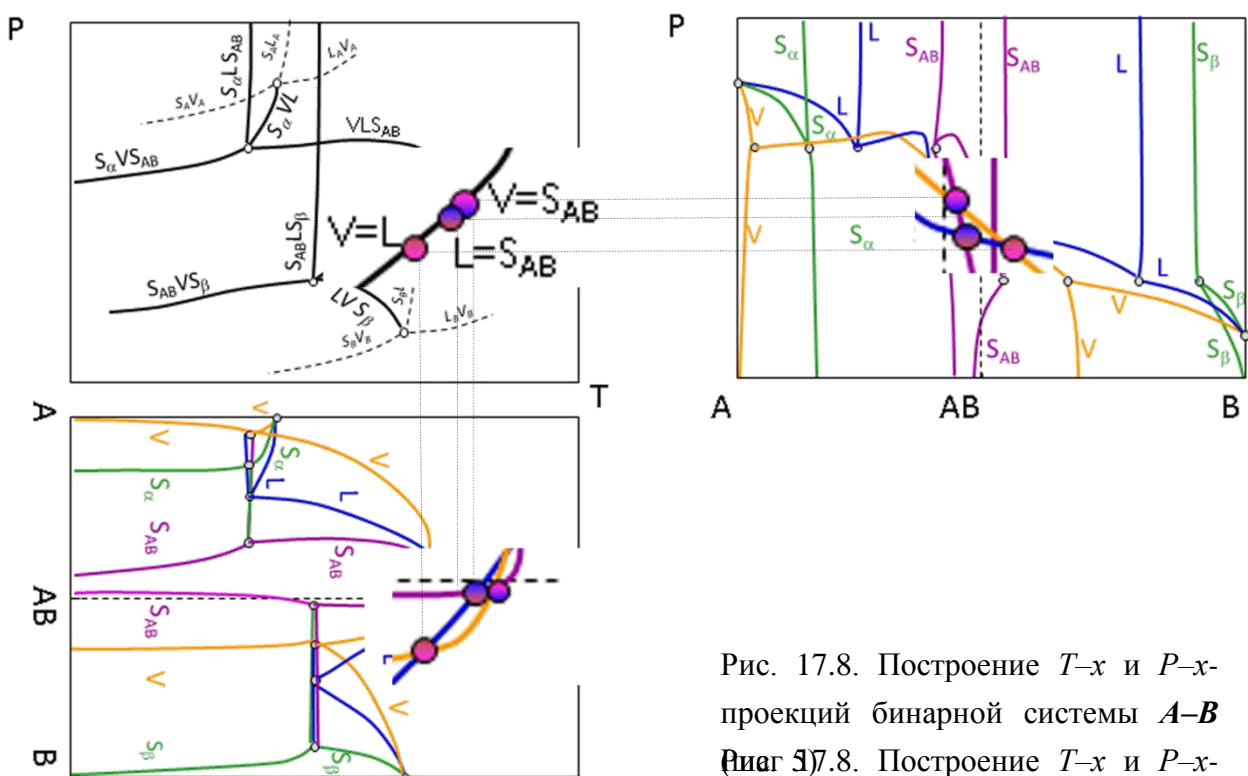


Рис. 17.8. Построение T - x и P - x проекций бинарной системы $A-B$ (шаг 5)

Для равновесий LVS_{AB} на T - x - и P - x -проекциях отображаются точки конгруэнтного плавления $L=S_{AB}$, испарения $L=V$ и сублимации $V=S_{AB}$, соответствующие пересечению линий на T - x - и P - T -проекциях.

17.2. Пример построения T - x - и P - x -сечений

Основное правило заключается в нахождении невариантных равновесий, которые формируются при фиксировании одного из интенсивных параметров, например $T=const$. При этом в уравнении фаз Гиббса (10) происходит замена $(k+2)$ на $(k+1)$. То есть количество фаз, принимающих участие в невариантном равновесии уменьшается на единицу.

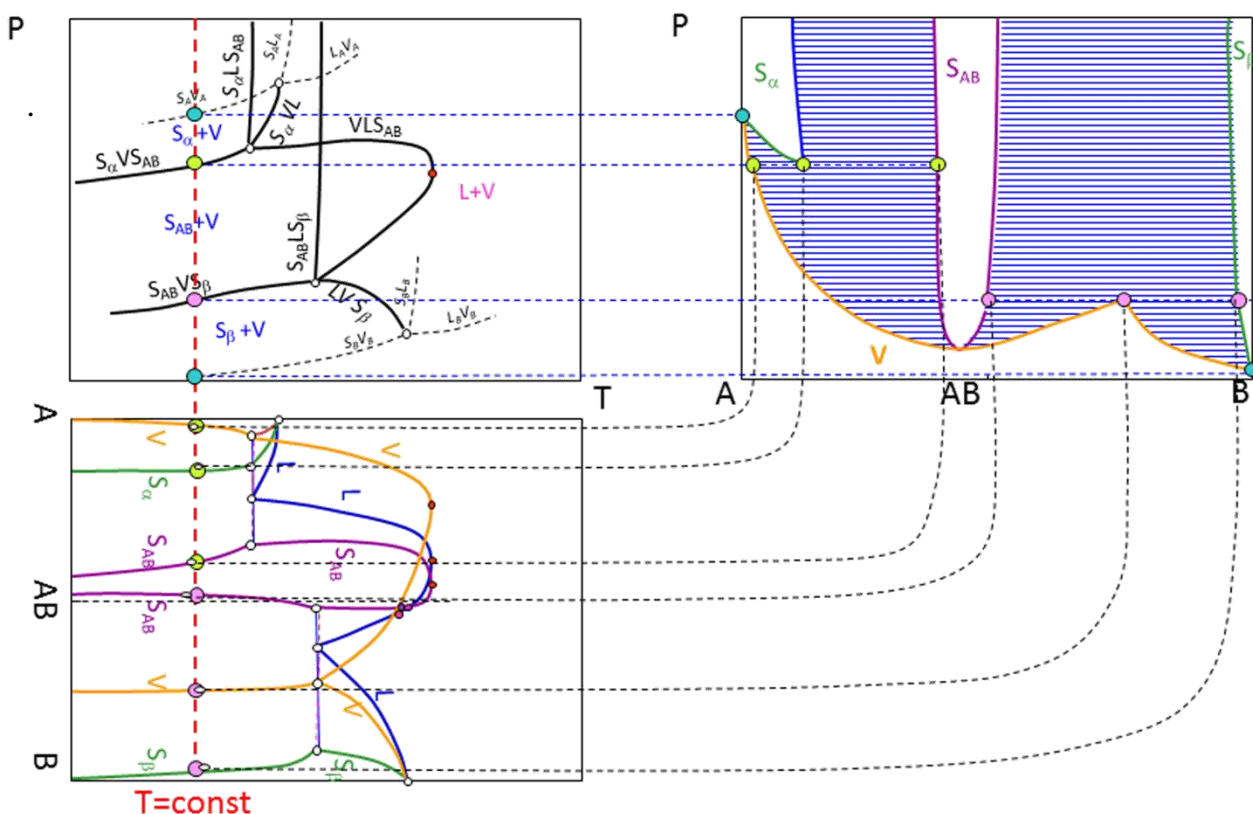


Рис. 17.9. Построение P - x -сечения при $T_1=const$ бинарной системы $A-B$

Составы фаз, находящихся в невариантных равновесиях определяются по T - x -проекции и переносятся на P - x -сечение (рис. 17.9 – 17.10). Далее точки невариантных равновесий фаз соединяются последовательно с формированием областей существования чистых фаз.

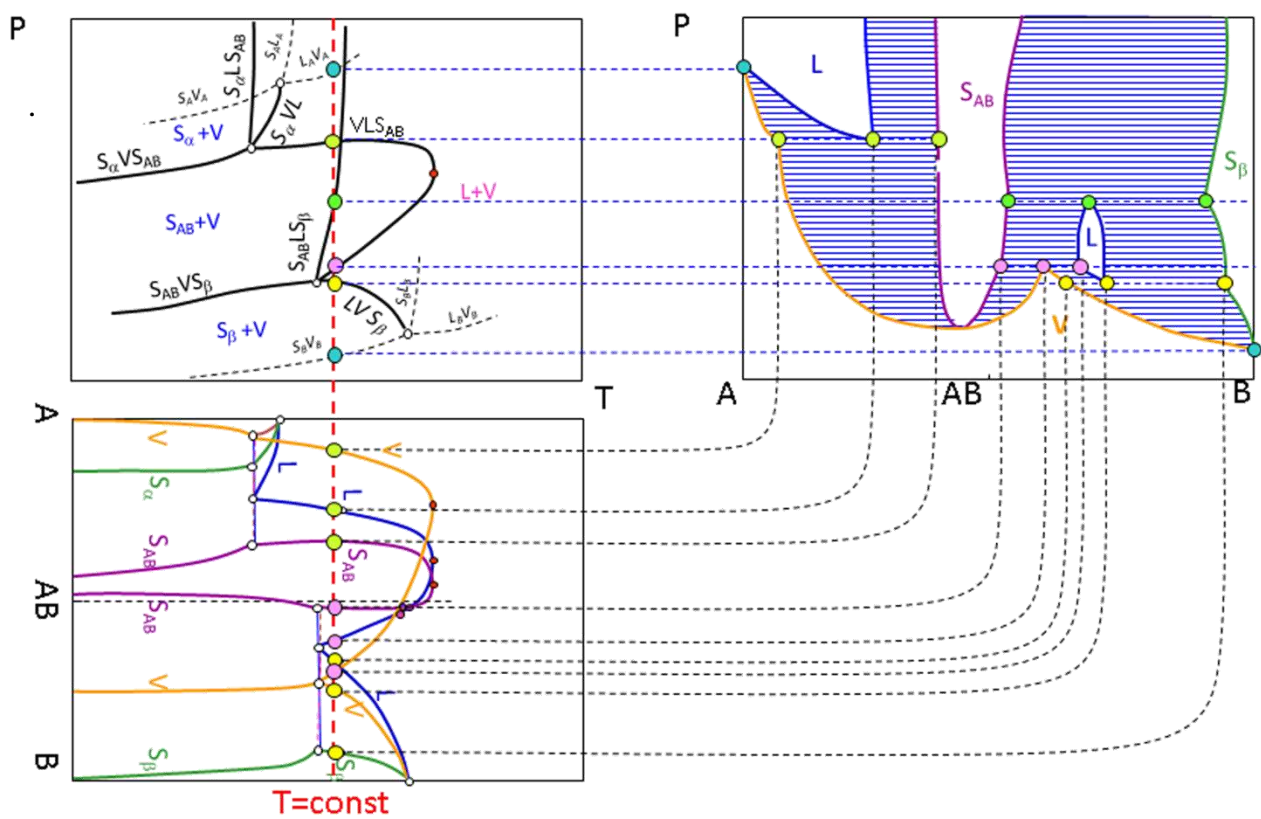


Рис. 17.10. Построение P - x -сечения при $T_2 = \text{const}$ бинарной системы $A-B$

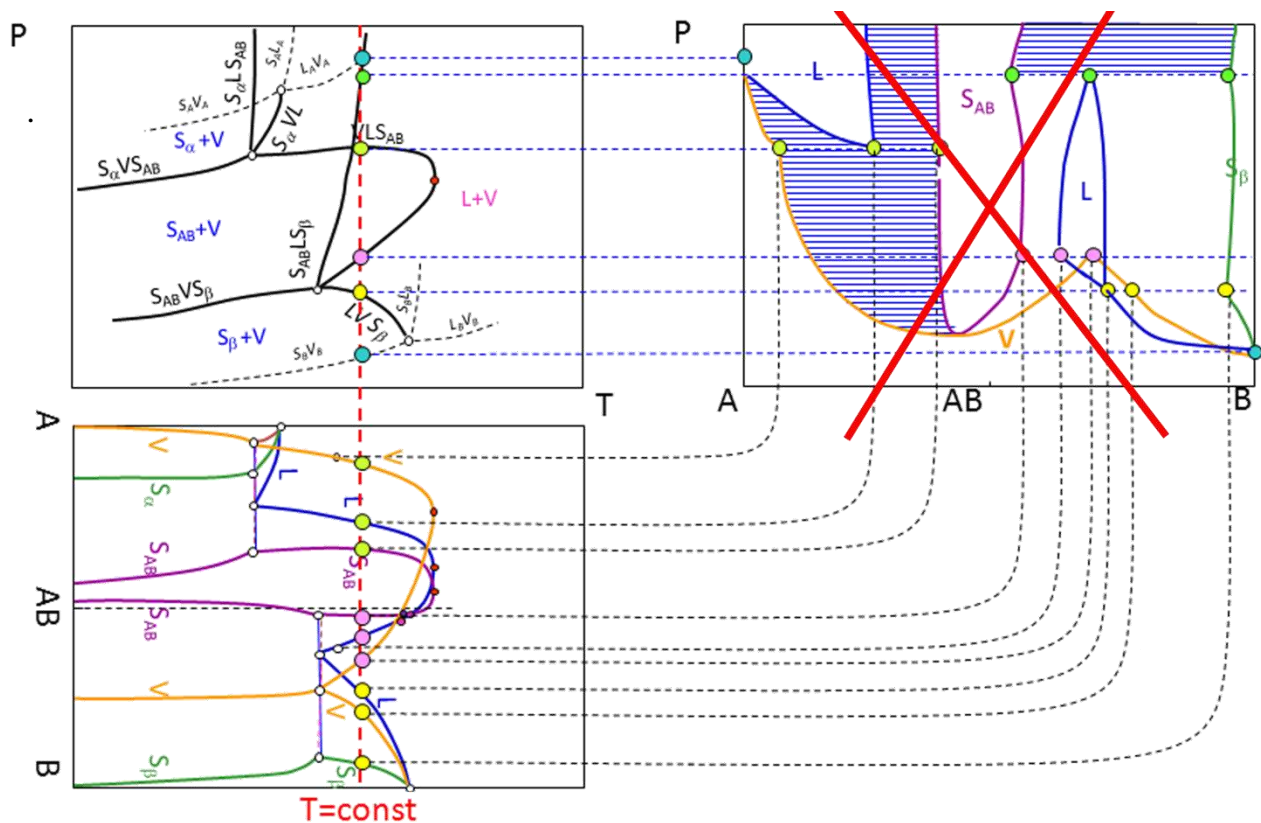


Рис. 17.11. Построение P - x -сечения при $T_3 = \text{const}$ бинарной системы $A-B$

Попытка построить P - x -сечение при $T_3 = \text{const}$ приводит к тому, что области жидкой фазы и пара пересекаются (рис. 17.11). Это означает, что последовательность

расположения фаз для моновариантного равновесия LVS_{β} неверна.

Перестроим T - x -сечение с учетом обнаруженной ошибки (рис. 17.12). Установим последовательность моновариантного равновесия VLS_{β} и попробуем перестроить P - x -сечение.

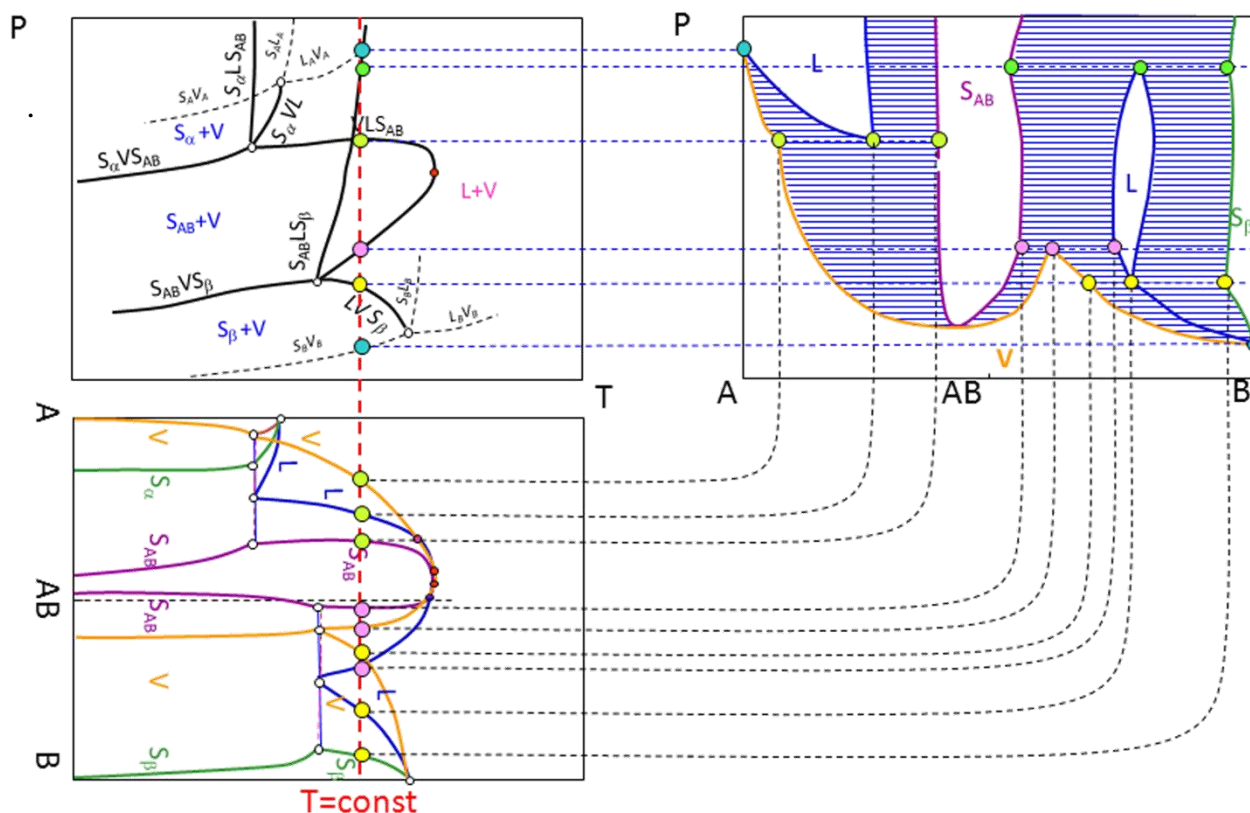


Рис. 17.12. Построение P - x -сечения при $T_3=const$ бинарной системы $A-B$ (правильно)

Таким образом, по результатам корректировки вид P - T -, T - x - и P - x -проекций для заданной диаграммы будет следующим.

Равновесие LVS_{AB} на T - x - и P - x -проекциях отображается в виде трех линий с экстремумом, пересечением и скрещиванием, характеризующих составы сосуществующих фаз L , V и S_{AB}

При построении T - x -сечений действуют те же правила, что и при построении P - x -сечений (рис. 17.13-17.14). Составы фаз, находящихся в невариантных равновесиях, определяются по T - x -проекции и переносятся на T - x -сечение. Далее точки невариантных равновесий фаз соединяются последовательно с формированием областей существования чистых фаз.

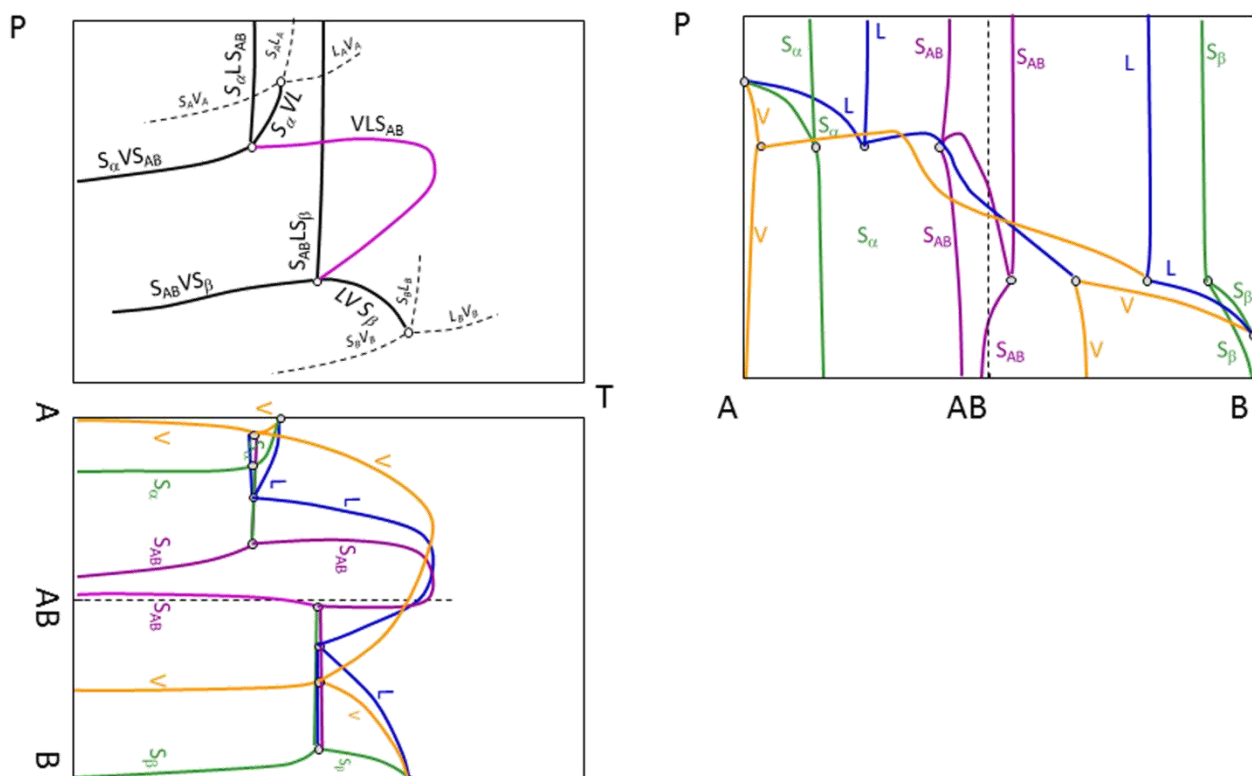


Рис. 17.13. P - T -, T - x - и P - x -проекции бинарной системы $A-B$

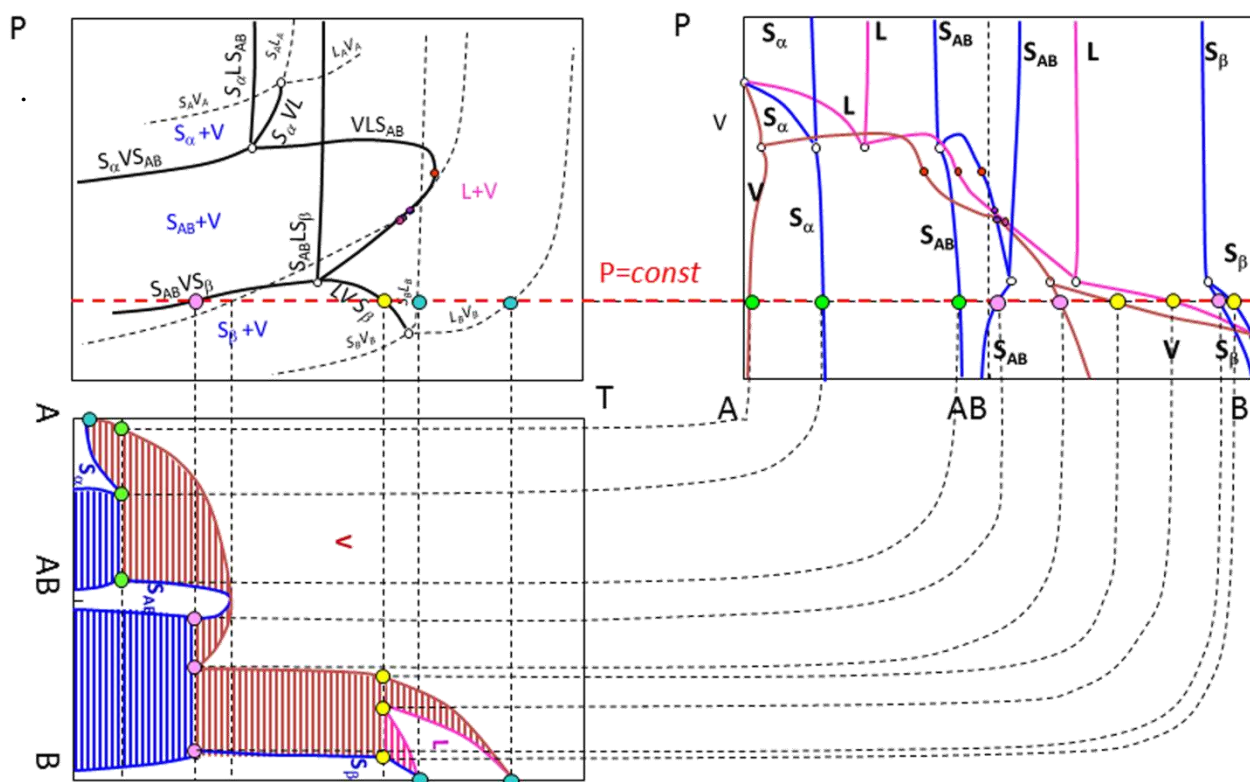


Рис. 17.14. Построение T - x -сечения при $P_1 = \text{const}$ бинарной системы $A-B$

Для зеленых точек пересечение линии $P = \text{const}$ с линией моновариантного равновесия $S_\alpha VS_{AB}$ на T - x -проекции будет находиться за пределами чертежа при низких

температурах. Аналогично образуется точка сублимации $S_A V_A$ чистого компонента A (бирюзовая точка на оси A на T - x -сечении, рис. 17.15 – 17.16).

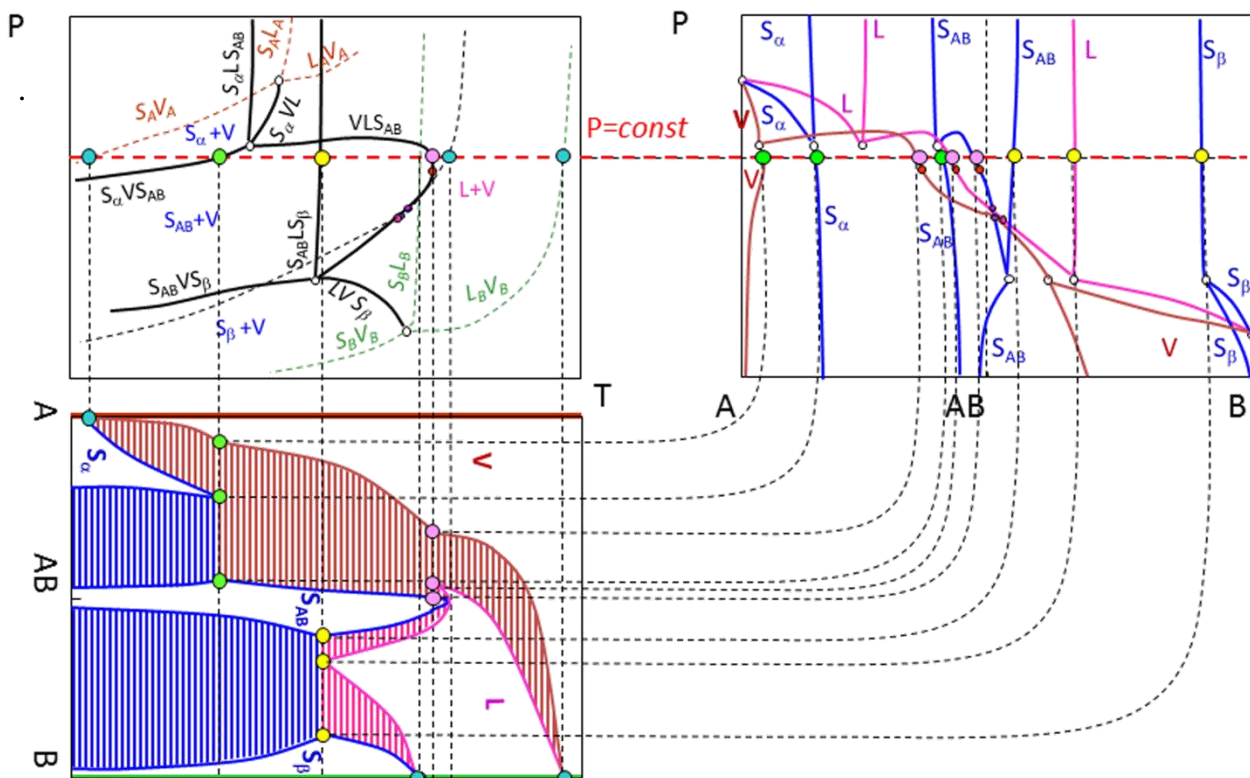


Рис. 17.15. Построение T - x -сечения при $P_2 = \text{const}$ бинарной системы $A-B$

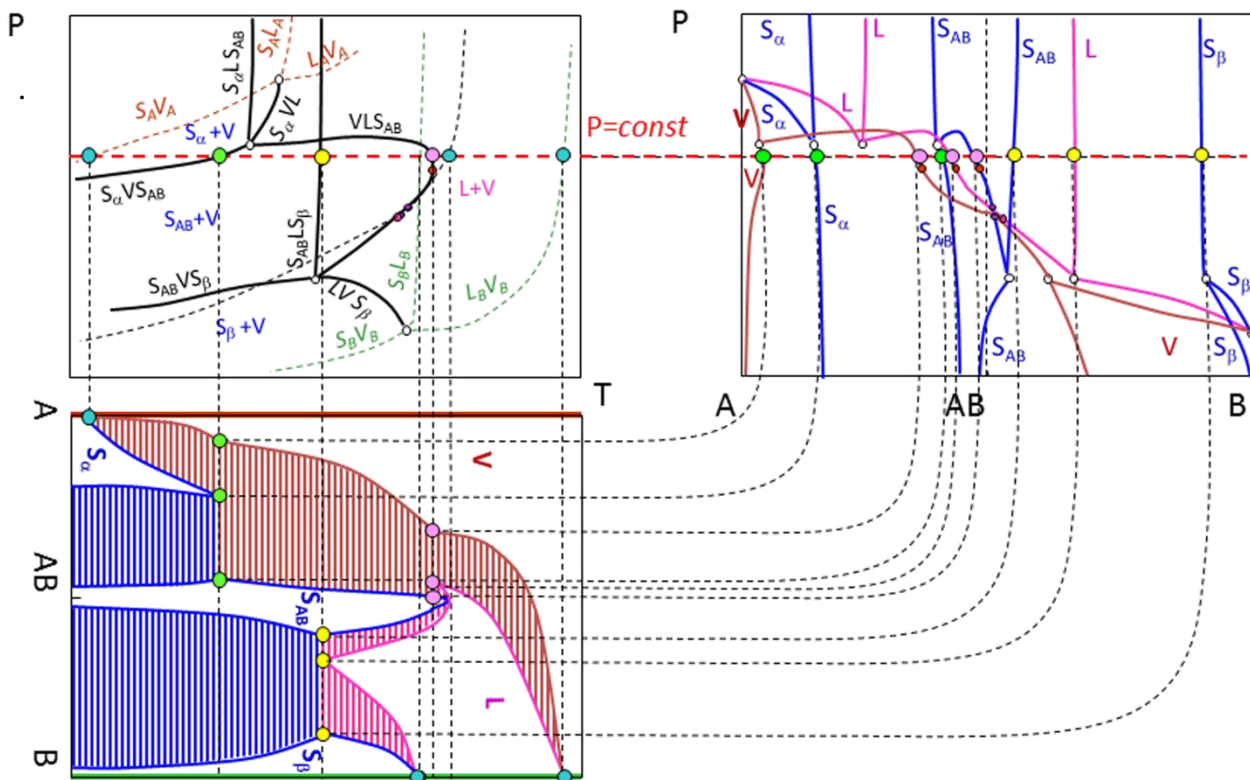
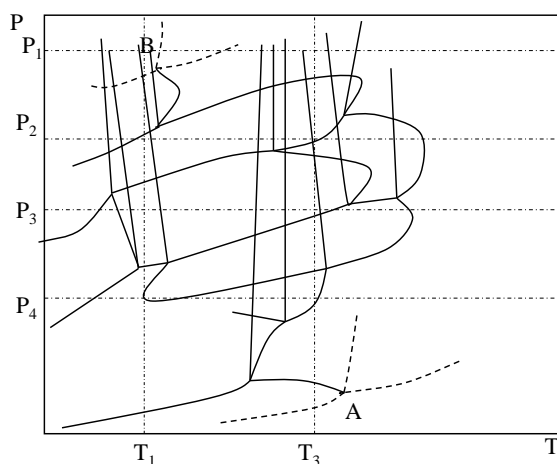


Рис. 17.16. Построение T - x -сечения при $P_3 = \text{const}$ бинарной системы $A-B$

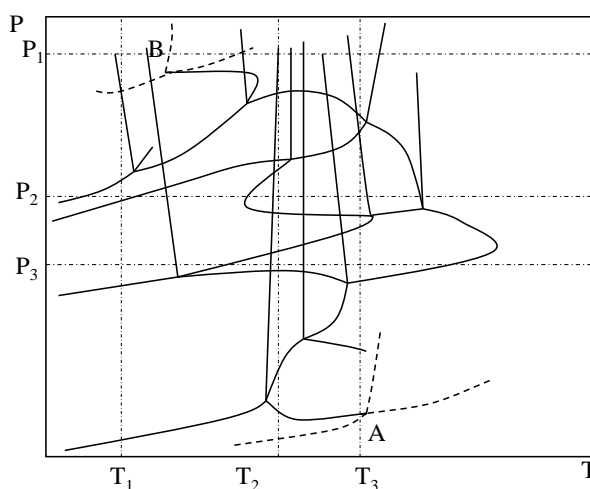
17.3. Задачи на построение T - x - и P - x -проекций и сечений

Задание 1



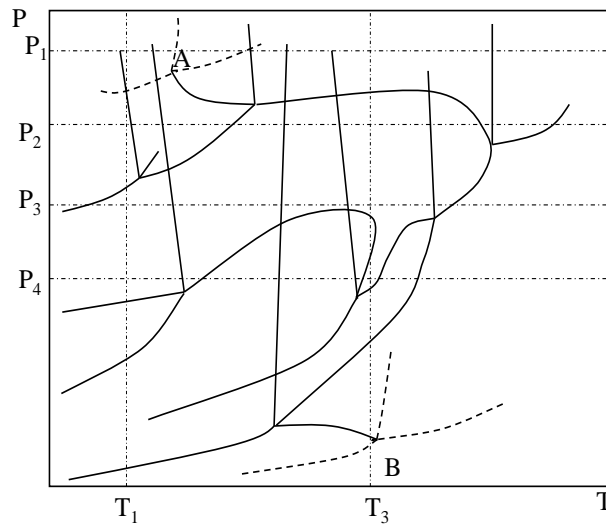
1. На P - T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать инвариантные равновесия.
4. Для данной P - T -проекции построить соответствующие T - x - и P - x -проекции.
5. Для температур T_1, T_3 построить соответствующие P - x -сечения.
6. Для давлений P_1, P_2, P_3, P_4 построить соответствующие T - x -сечения.

Задание 2



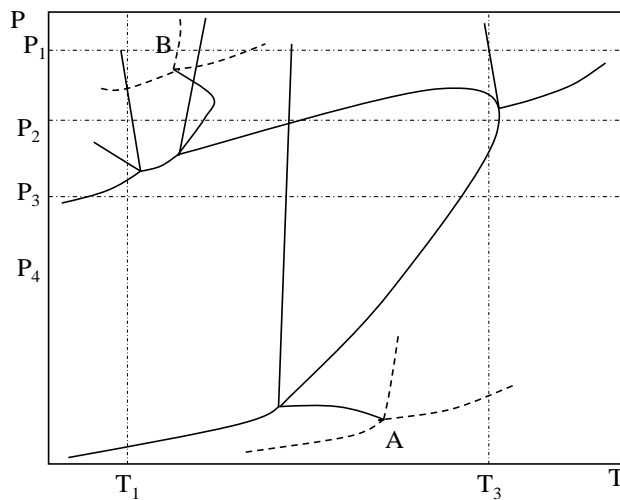
1. На P - T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать инвариантные равновесия.
4. Для данной P - T -проекции построить соответствующие T - x - и P - x -проекции.
5. Для температур T_1, T_2, T_3 построить соответствующие P - x -сечения.
6. Для давлений P_1, P_2, P_3 построить соответствующие T - x -сечения.

Задание 3



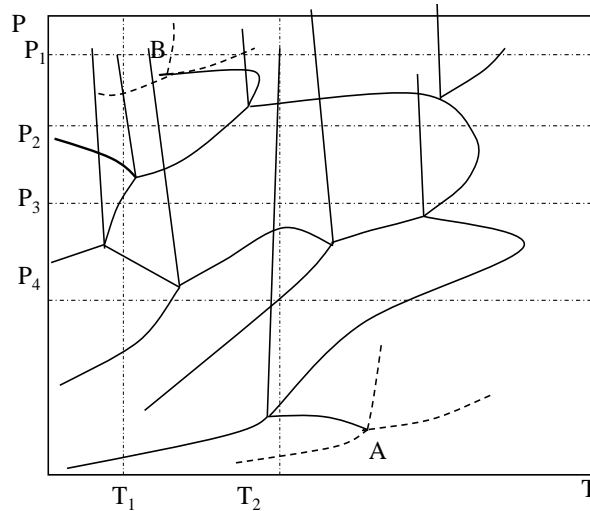
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать невариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 , P_4 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 4



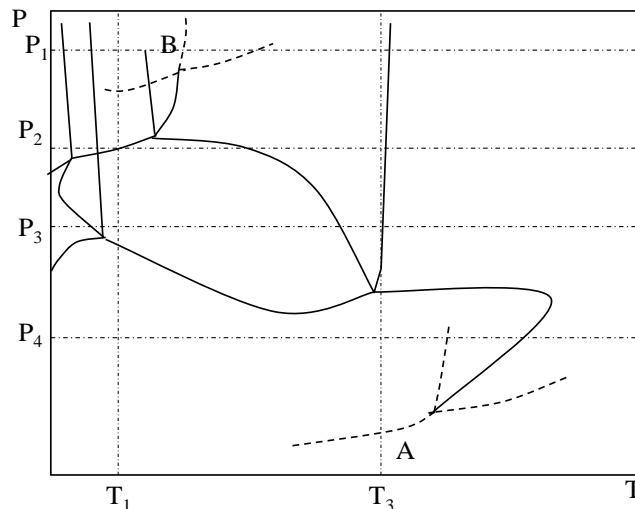
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать невариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 , P_4 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 5



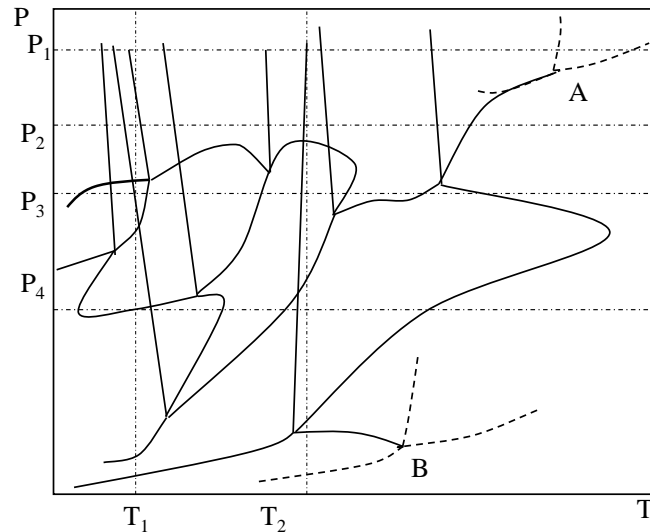
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать инвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 , P_4 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 6



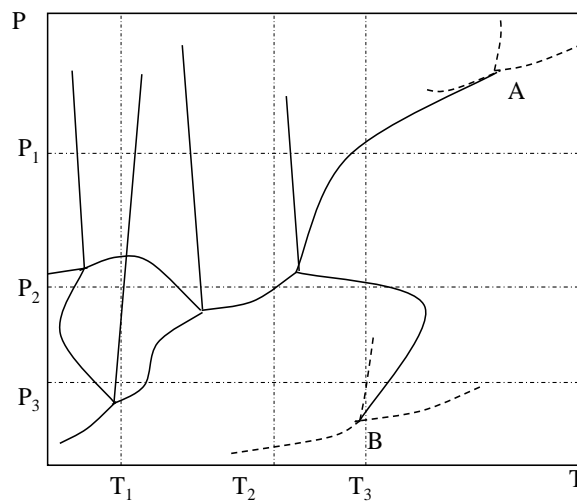
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать инвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 , P_4 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 7



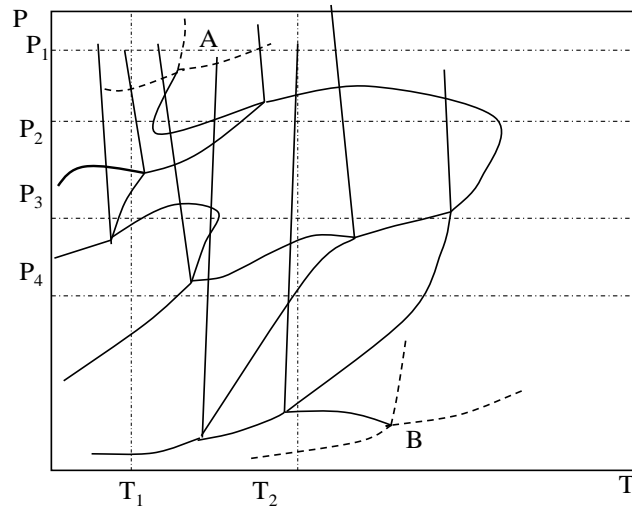
1. На P - T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать невариантные равновесия.
4. Для данной P - T -проекции построить соответствующие T - x - и P - x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 построить соответствующие P - x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 , P_4 построить соответствующие T - x -сечения.

Задание 8



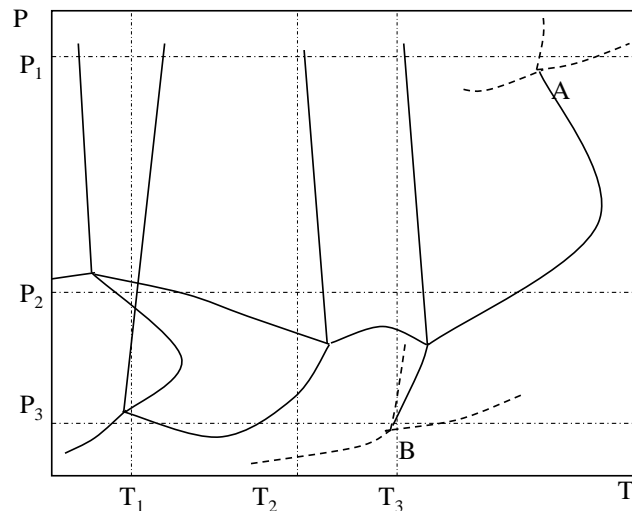
1. На P - T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать невариантные равновесия.
4. Для данной P - T -проекции построить соответствующие T - x - и P - x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 , T_3 построить соответствующие P - x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 построить соответствующие T - x -сечения.

Задание 9



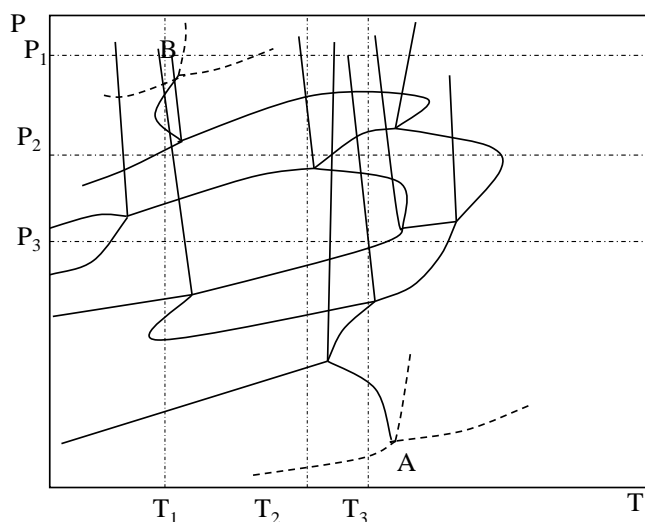
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать инвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 , P_4 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 10



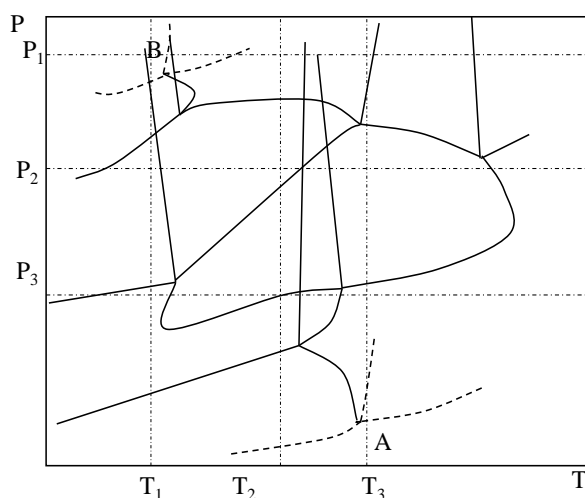
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать инвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 11



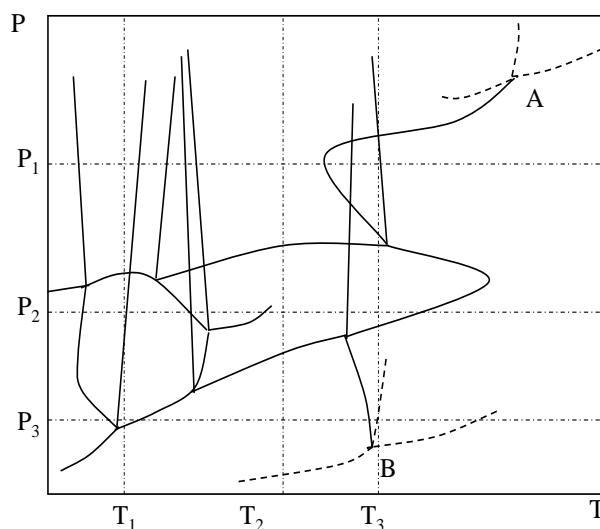
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать неинвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 12



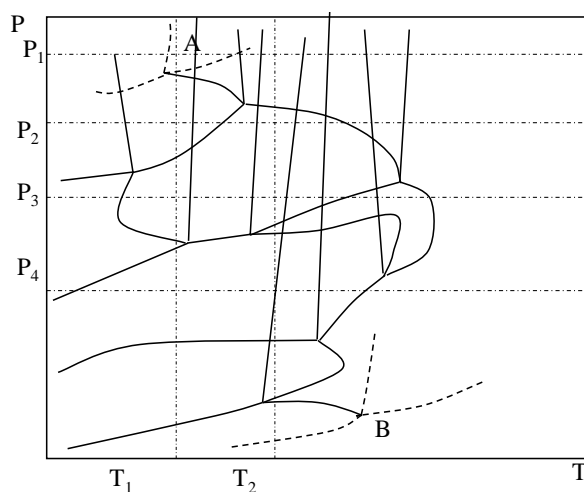
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать неинвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 13



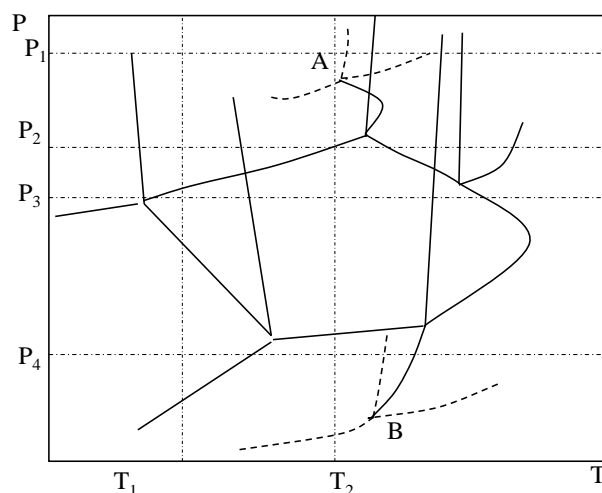
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать неинвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T - x - и P - x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 , T_3 построить соответствующие P - x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 построить соответствующие T - x -сечения.

Задание 14



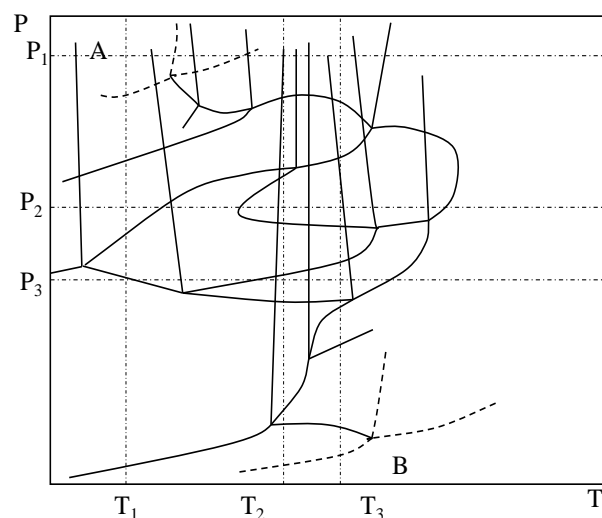
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать неинвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T - x - и P - x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 построить соответствующие P - x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 , P_4 построить соответствующие T - x -сечения.

Задание 15



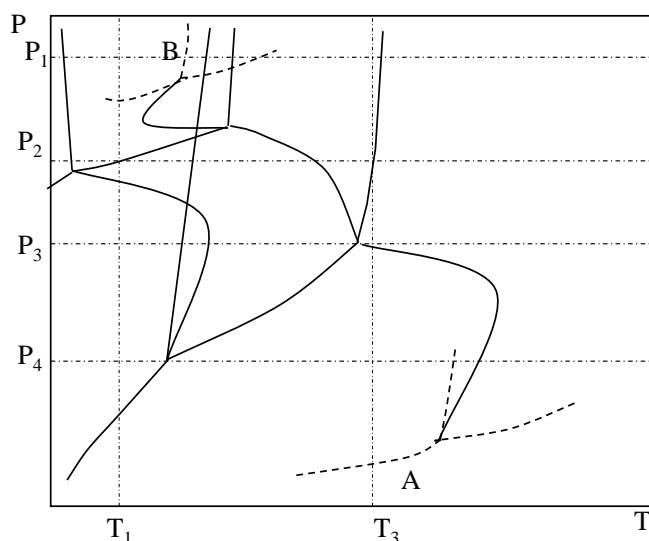
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать невариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T -х- и P -х-проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 построить соответствующие P -х-сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 , P_4 построить соответствующие T -х-сечения.

Задание 16



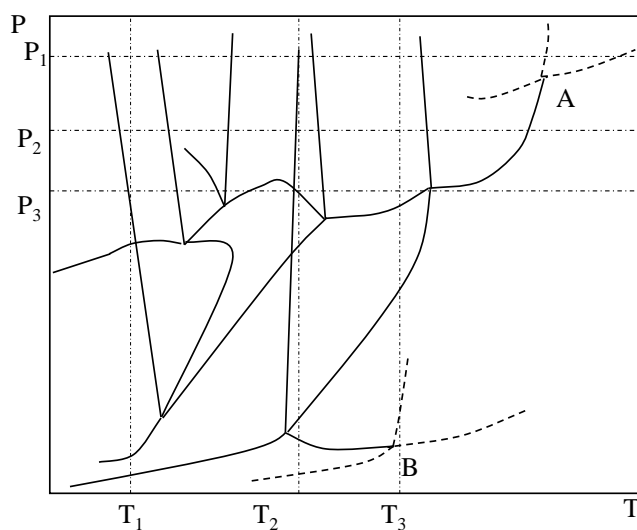
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать невариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T -х- и P -х-проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 , T_3 построить соответствующие P -х-сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 построить соответствующие T -х-сечения.

Задание 17



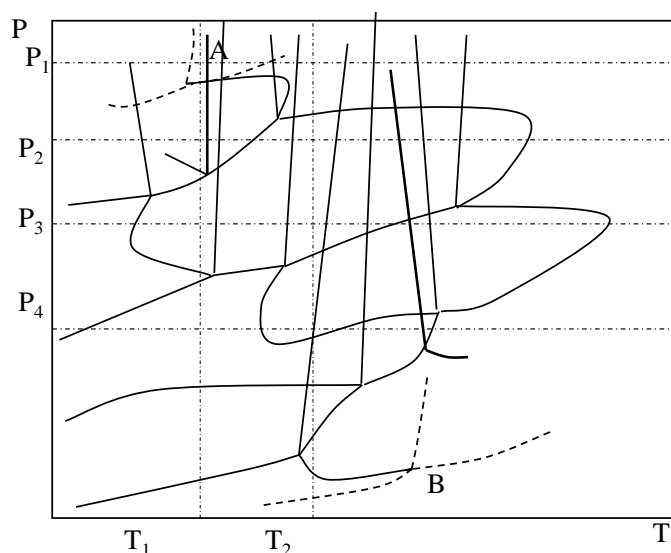
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать неинвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1, T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1, P_2, P_3, P_4 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 18



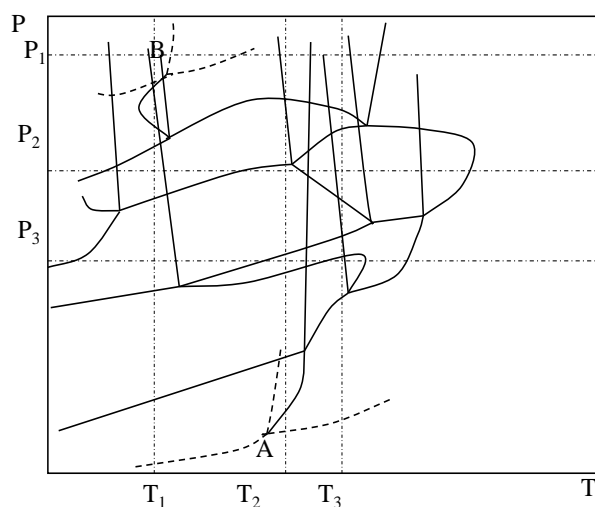
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать неинвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1, T_2, T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1, P_2, P_3 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 19



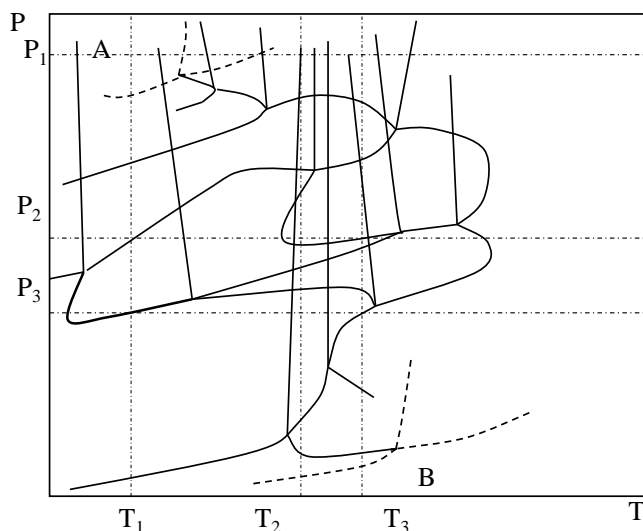
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать неинвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 , P_4 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 20



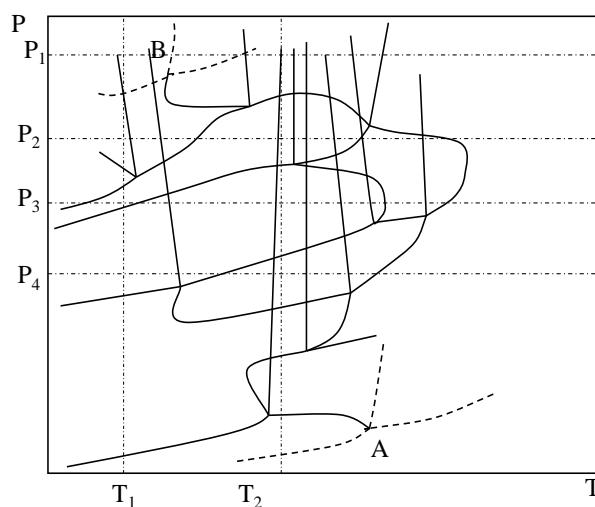
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать неинвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 21



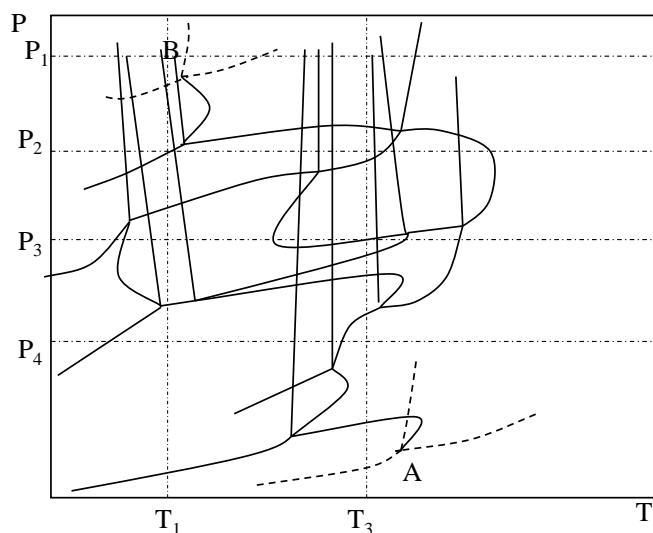
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать неинвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 22



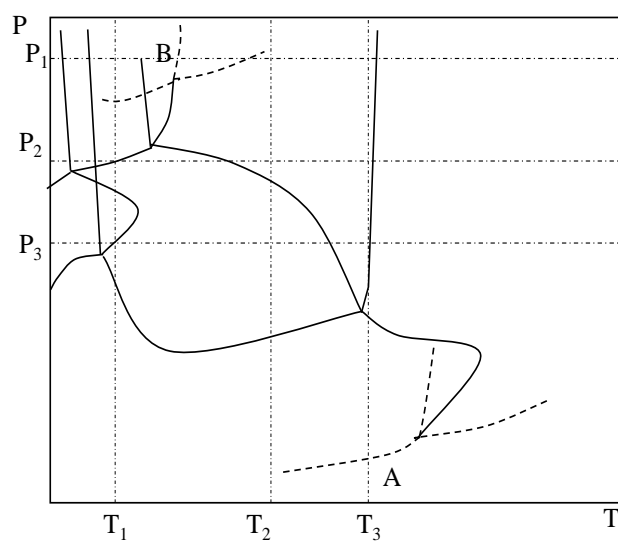
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать неинвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 , P_4 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 23



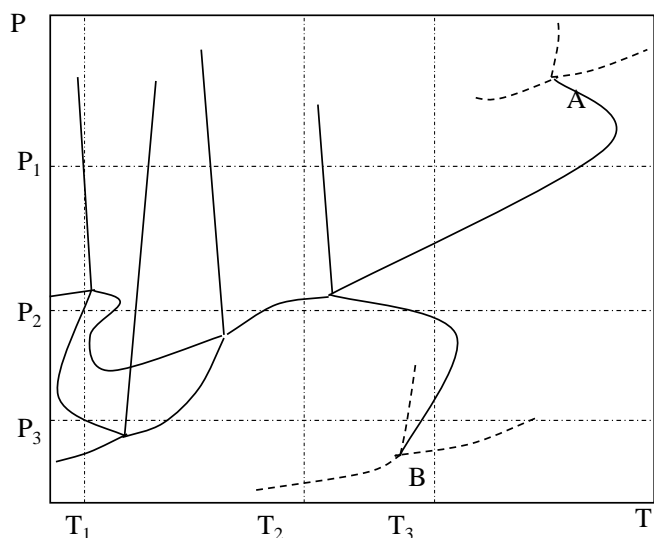
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать неинвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 , P_4 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 24



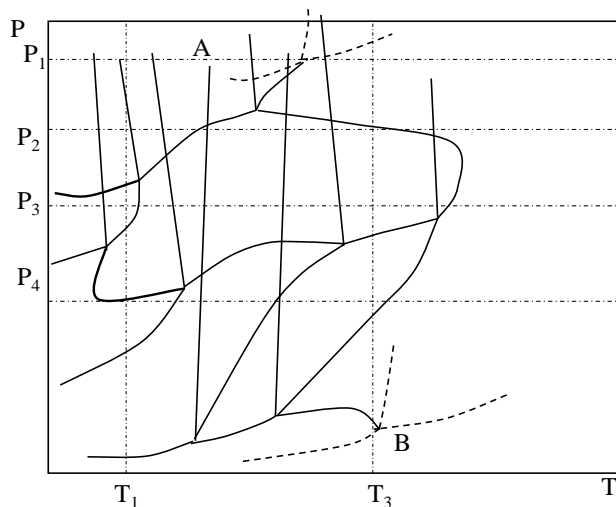
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать неинвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 25



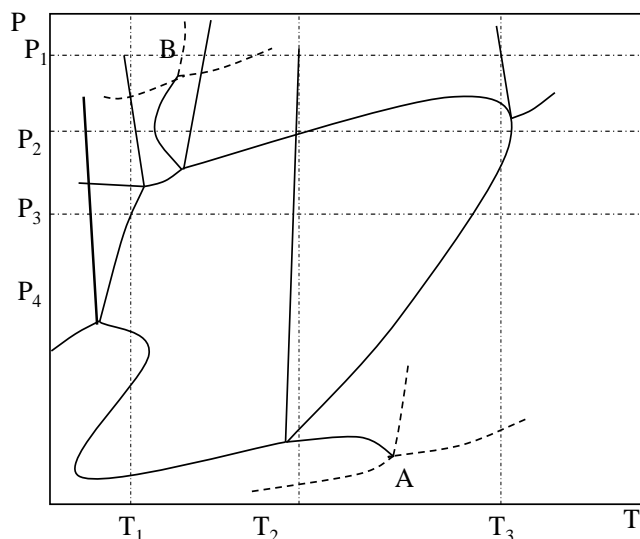
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать инвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 26



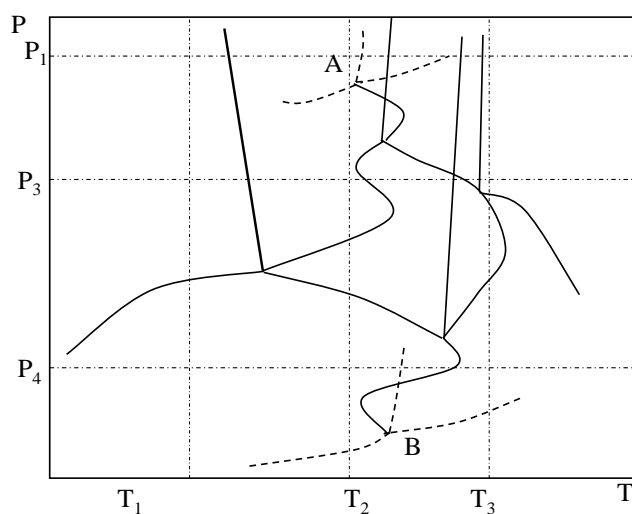
1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать инвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 , P_4 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 27



1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать инвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_2 , P_3 , P_4 построить соответствующие T – x -сечения.

Задание 28



1. На P – T -проекции назвать линии моновариантных равновесий.
2. Добавить недостающие линии моновариантных равновесий.
3. Назвать инвариантные равновесия.
4. Для данной P – T -проекции построить соответствующие T – x - и P – x -проекции.
5. Для температур T_1 , T_2 , T_3 построить соответствующие P – x -сечения.
6. Для давлений P_1 , P_3 , P_4 построить соответствующие T – x -сечения.

18. ЗАДАЧИ НА ПОСТРОЕНИЕ P – T -, T – x -, P – X -ПРОЕКЦИЙ И P – T – x ДИАГРАММЫ ПО ОПИСАНИЮ

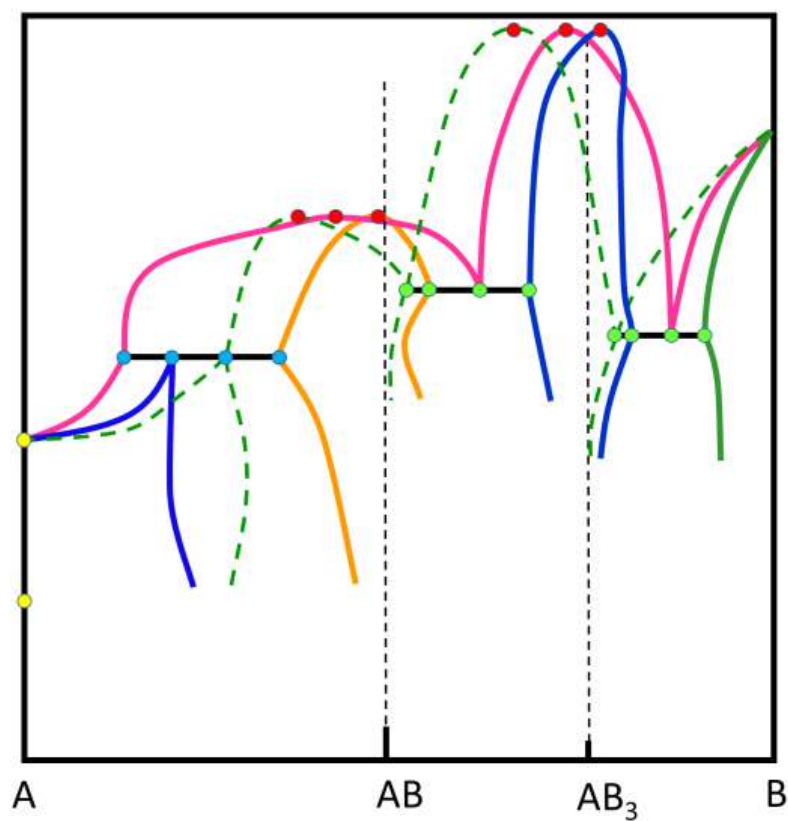
18.1. Пример построения диаграмм по текстовому описанию

Дано следующее описание фазовой диаграммы бинарной системы A – B , которое необходимо рубрицировать следующим образом.

- Диаграмма бинарной системы A – B с двумя химическими соединениями AB и AB_3 , плавящимися конгруэнтно и сублимирующими инконгруэнтно.
- При этом со стороны компонента B имеет место эвтектическое равновесие, а со стороны компонента A – перитектическое.
- Между химическими соединениями имеют место эвтектические равновесия.
- В фазе твердого раствора на основе компонента A наблюдается синтектоидное равновесие с температурой на 250 К ниже температуры перитектического равновесия.
- Высокотемпературная полиморфная модификация твердого раствора на основе компонента A становится однофазной при температуре на 50 К выше температуры синтектоидного равновесия.
- Фаза AB_3 существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной – $AB_3(1)$ и низкотемпературной – $AB_3(2)$ – модификациями протекает по перитектоидным реакциям со стороны избытка обоих компонентов.
- Область моновариантного равновесия «твердая фаза $AB_3(1)$ –твердая фаза $AB_3(2)$ –пар» характеризуется неограниченной растворимостью в твердых фазах и наличием минимума азеотропного типа.
- Максимальная температура плавления фазы $AB_3(1)$ является абсолютно максимальной для твердых фаз в системе A – B . Минимальная температура их существования на 100 К ниже температуры плавления соответствующего доминирующего компонента.
- Фаза AB существует в ограниченном интервале температур. Минимальная температура существования фазы AB на 100 К ниже минимальной температуры существования высокотемпературной полиморфной модификации фазы на основе компонента A .
- Тройная точка высокотемпературной полиморфной модификации чистого компонента A по давлению лежит существенно выше тройной точки чистого компонента B , а по температуре – на 200 К ниже.

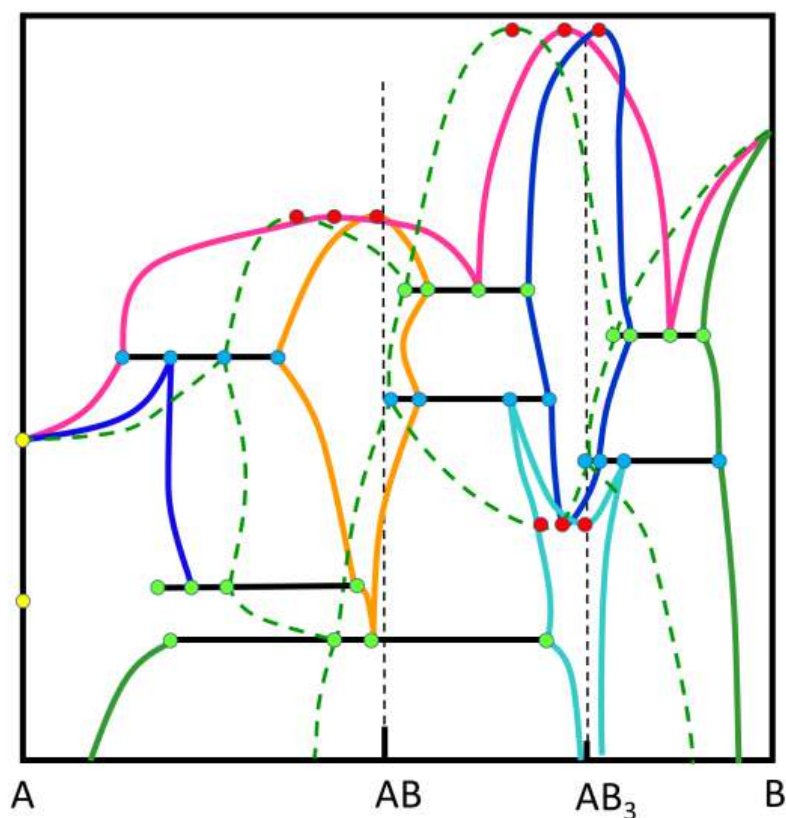
Построение проще всего начинать с T – x -проекции. Исторически сложилось так,

- Фиксируются составы фаз химических соединений. Между ними устанавливается метатектическое равновесие. Особое внимание следует обратить на инконгруэнтный характер сублимации – линия пара (**зеленый пунктир**) не пересекает, а только скрещивается с линиями солидуса (**синяя** и **бежевая**) соответствующих фаз химических соединений. Конгруэнтный характер плавления реализуется в точке пересечения линий солидуса (**синяя** и **бежевая**) и ликвидуса (**пурпурная**).



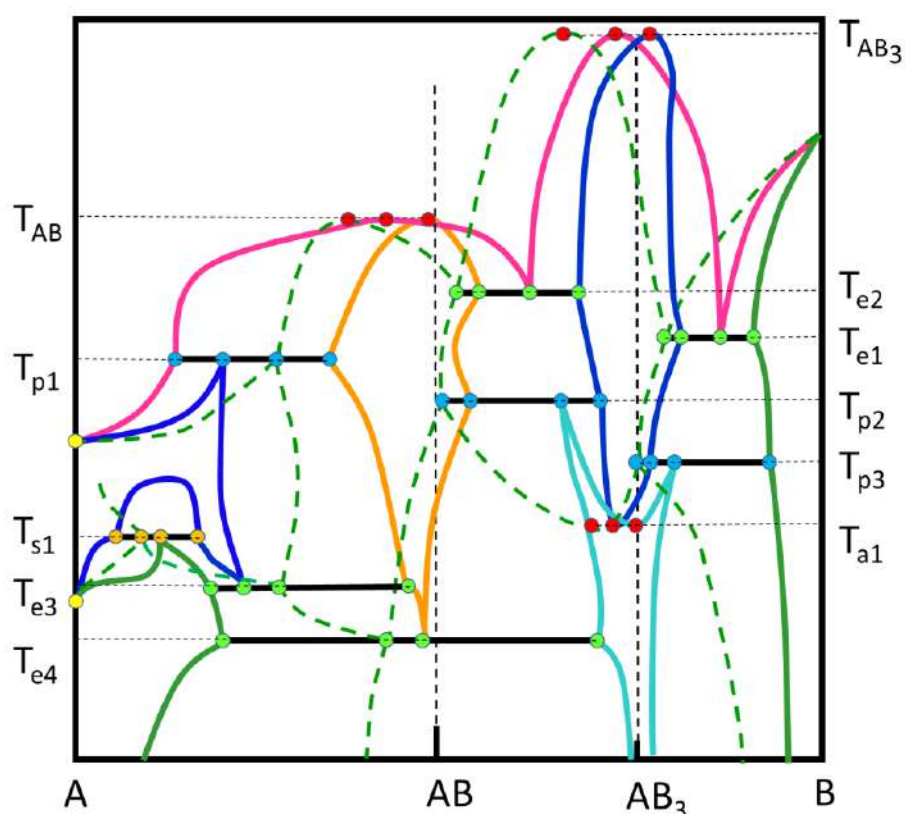
- При этом со стороны компонента **B** имеет место эвтектическое равновесие, а со стороны компонента **A** – перитектическое.
- Тройная точка высокотемпературной полиморфной модификации чистого компонента **A** по давлению лежит существенно выше тройной точки чистого компонента **B**, а по температуре – на 200 K ниже.

Со стороны чистых компонентов формируются соответствующие неинвариантные равновесия.



- Фаза AB_3 существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной – $AB_3(1)$ – и низкотемпературной – $AB_3(2)$ – модификациями протекает по перитектоидным реакциям со стороны избытка обоих компонентов.
- Область моновариантного равновесия «твердая фаза $AB_3(1)$ –твердая фаза $AB_3(2)$ –пар» характеризуется неограниченной растворимостью в твердых фазах и наличием минимума азеотропного типа.
- Фаза AB существует в ограниченном интервале температур. Минимальная температура существования фазы AB на 100 K ниже минимальной температуры существования высокотемпературной полиморфной модификации фазы на основе компонента A .

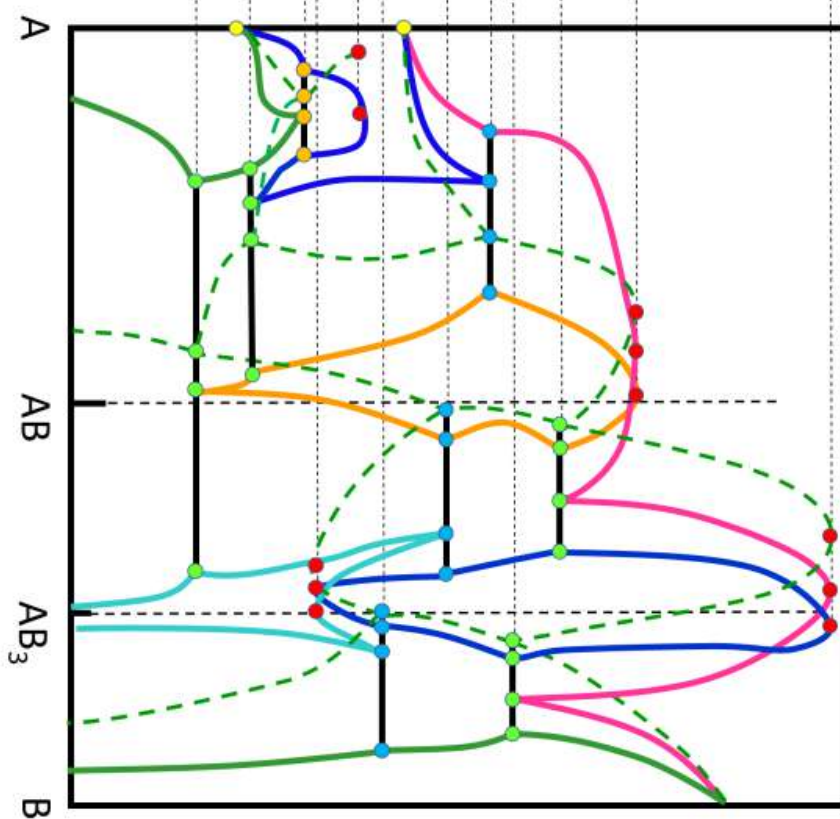
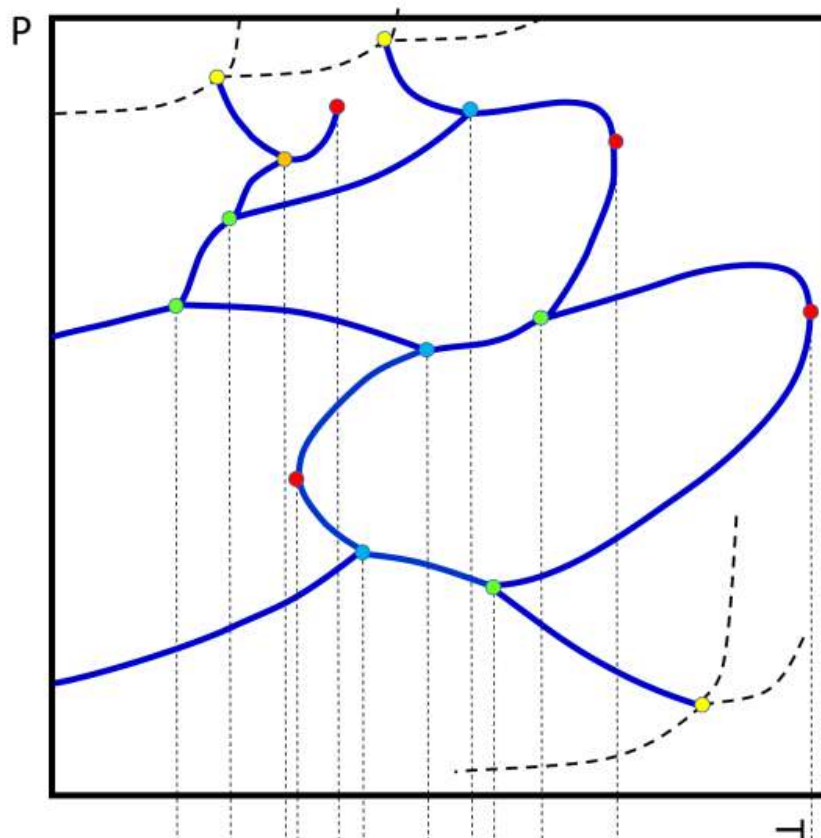
Так как в задании ничего не сказано по поводу нижней температуры существования фазы $AB_3(2)$, то принимаем, что она существует вплоть до самых низких температур.



- В фазе твердого раствора на основе компонента *A* наблюдается синтектоидное равновесие с температурой на 250 К ниже температуры перитектического равновесия.
- Высокотемпературная полиморфная модификация твердого раствора на основе компонента *A* становится однофазной при температуре на 50 К выше температуры синтектоидного равновесия.

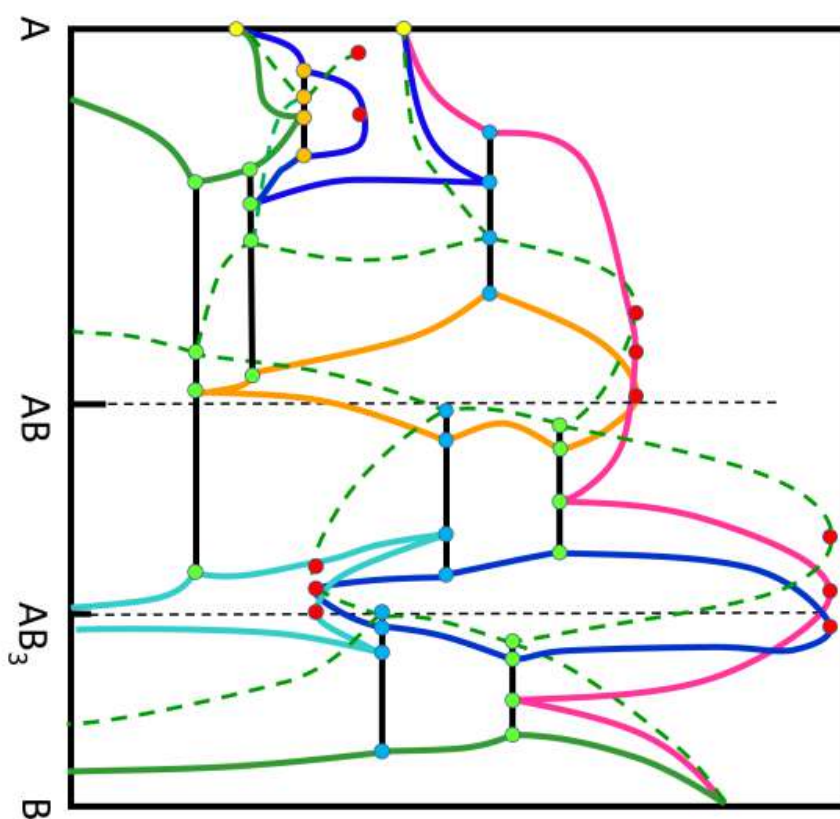
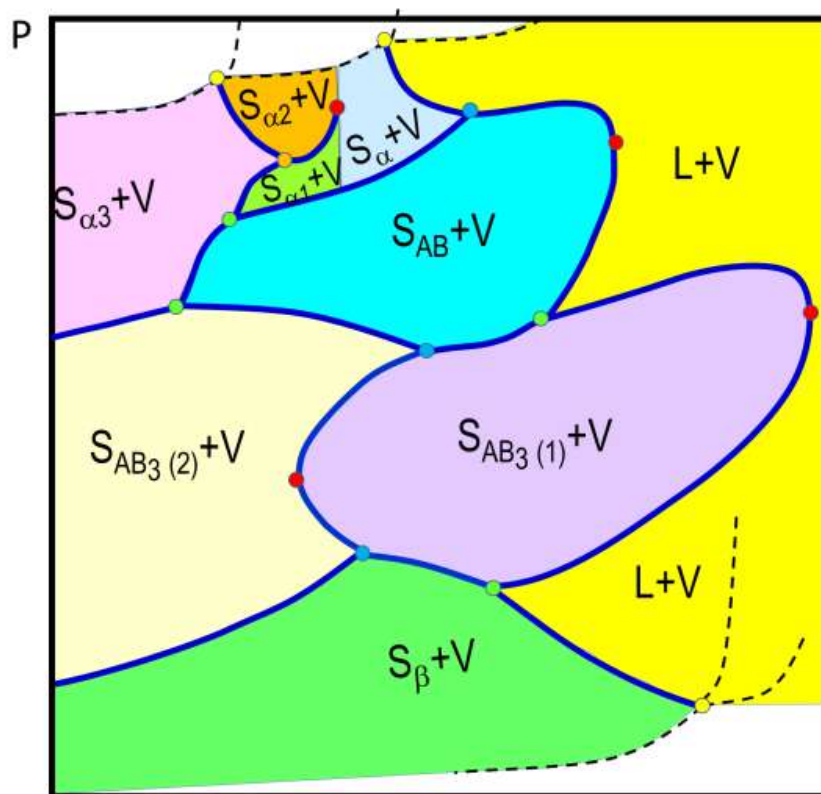
После построения общего вида T - x -проекции целесообразно расставить температуры соответствующих невариантных равновесий. Всего в данной системе получается 11 невариантных равновесий.

Первого рода:	Второго рода
2 – эвтектические (T_{e1} , T_{e2}) равновесия	2 – плавления химических соединений (T_{AB} , T_{AB3})
2 – эвтектоидные (T_{e3} , T_{e4}) равновесия	1 – азеотропного типа (T_{a1})
1 – перитектическое (T_{p1}) равновесие	
2 – перитектоидные (T_{p2} , T_{p3}) равновесия	
1 – синтектоидное (T_{s1}) равновесие	

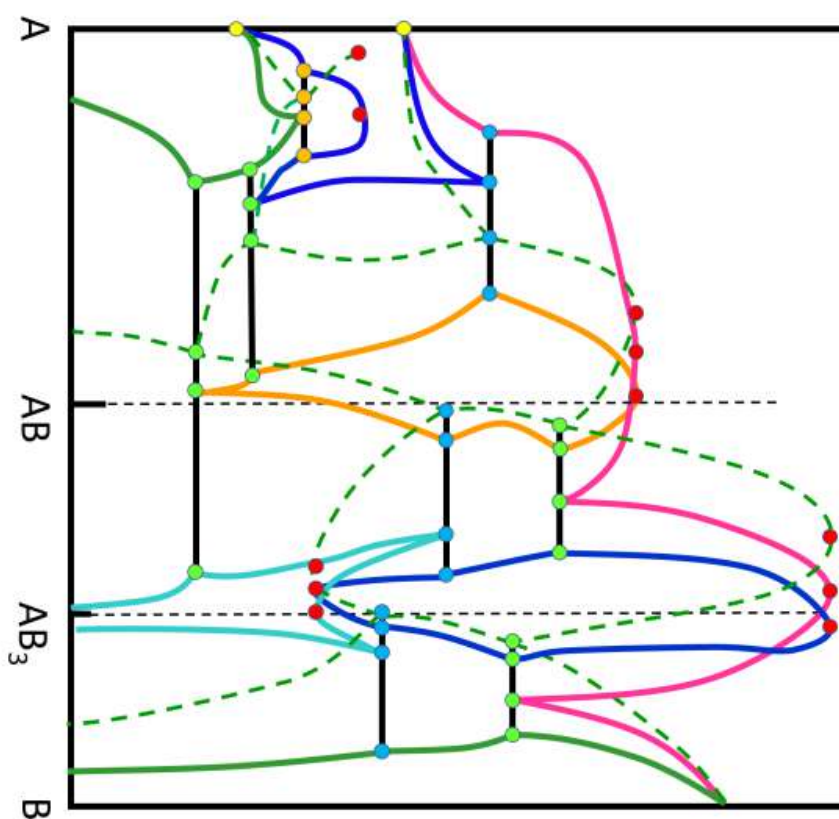
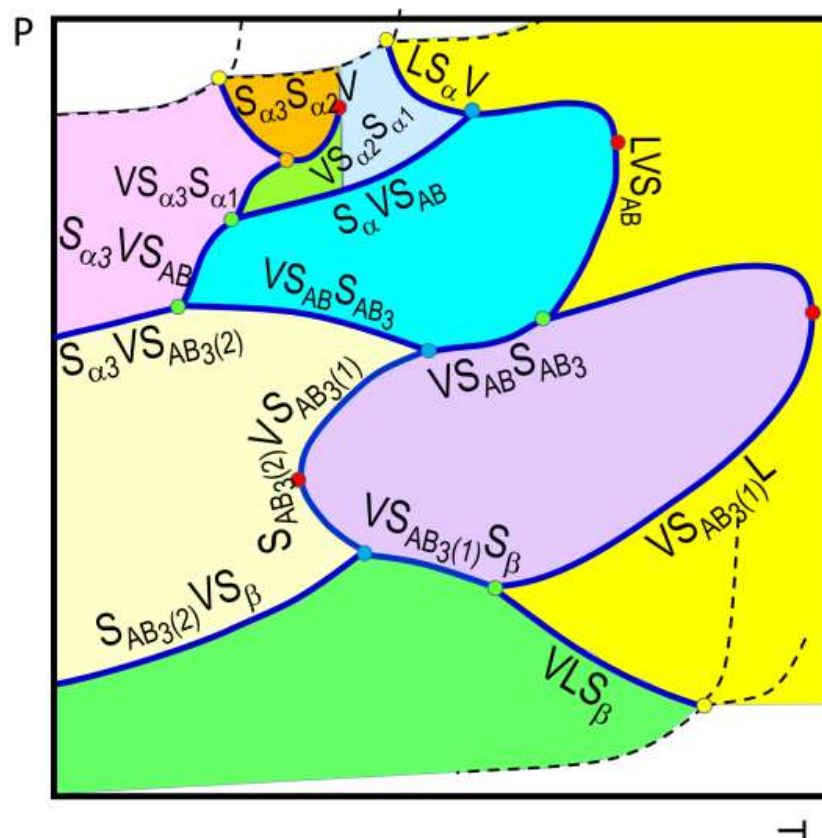


Тройная точка высоко-температурной полиморфной модификации чистого компонента **A** по давлению лежит существенно выше тройной точки чистого компонента **B**, а по температуре на 200 K ниже.

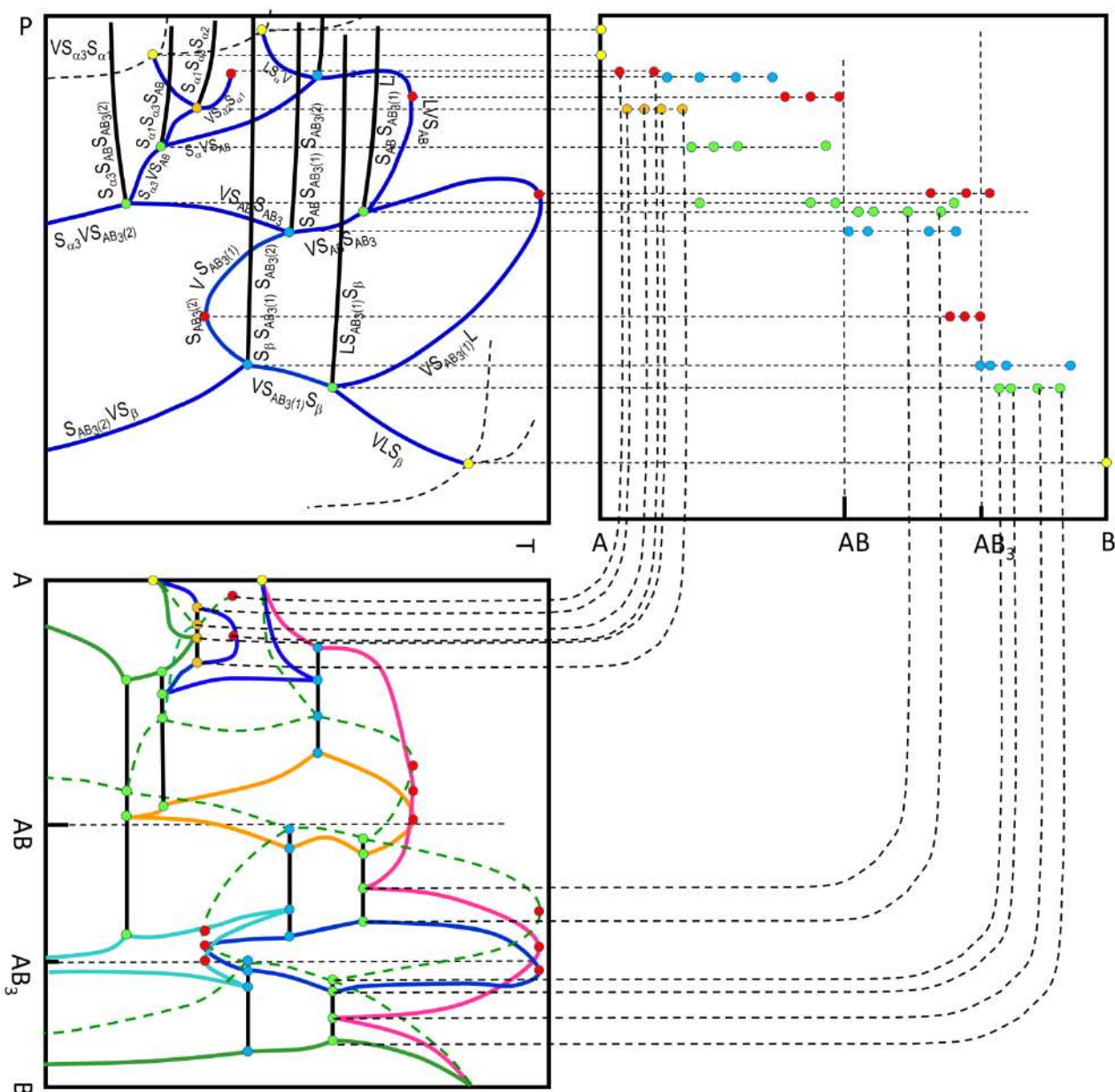
На P – T -проекции расставляем по температуре точки невариантных равновесий бинарной системы согласно построенной T – x -проекции. Давления выбираются относительно положения точек невариантного равновесия чистых компонентов **A** и **B** (желтые).



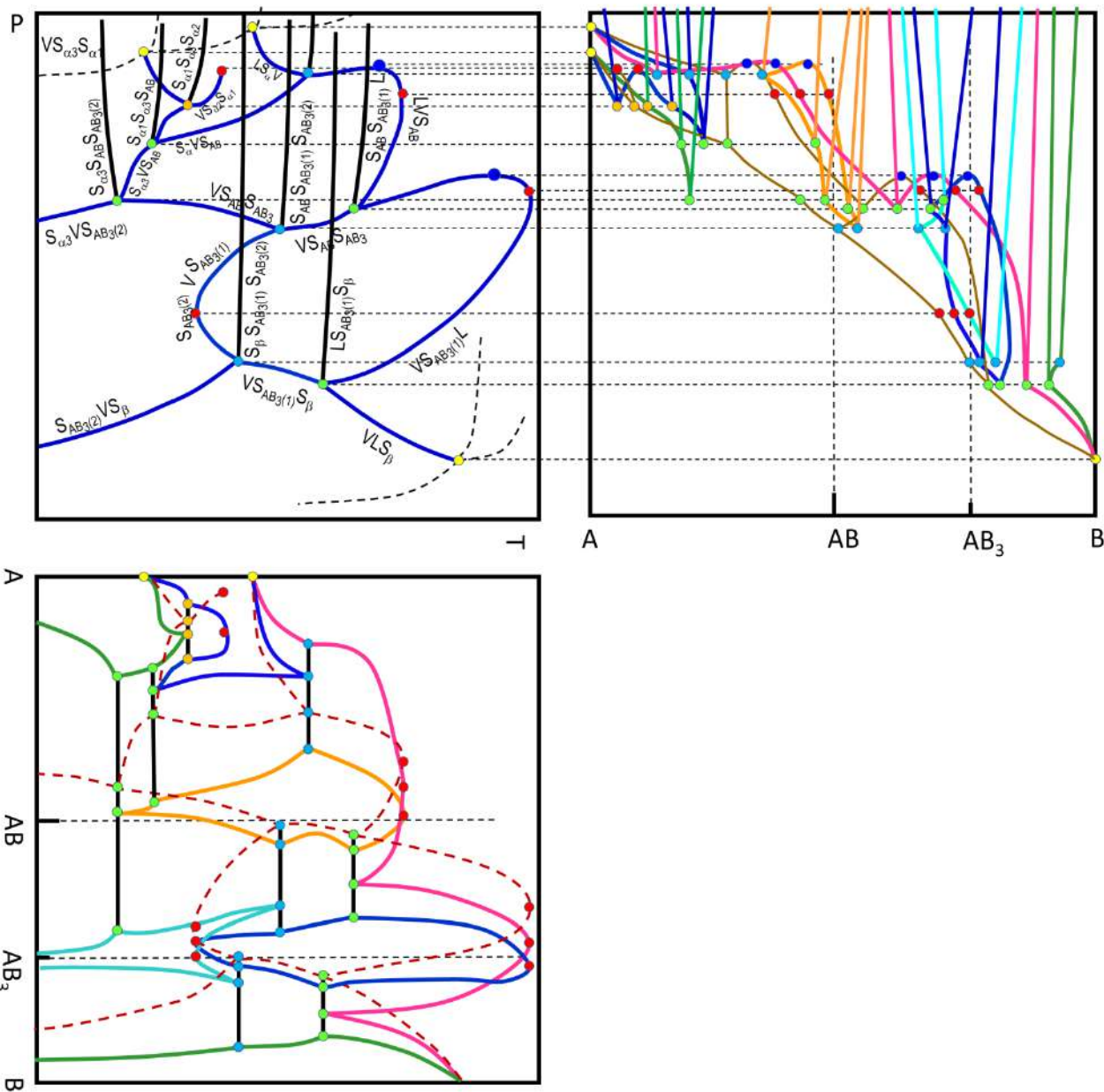
Обозначаем области бивариантных равновесий с учетом последовательности расположения фаз химических соединений по мере нарастания концентрации B в фазе: от чистого компонента A , далее фазы $\alpha 1$, $\alpha 2$, $\alpha 3$, AB , AB_3 и β . При более высоких температурах будет располагаться жидкая фаза.



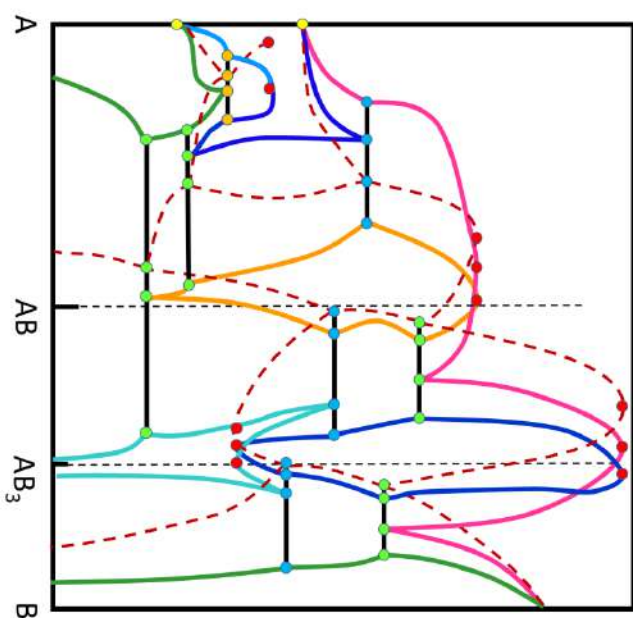
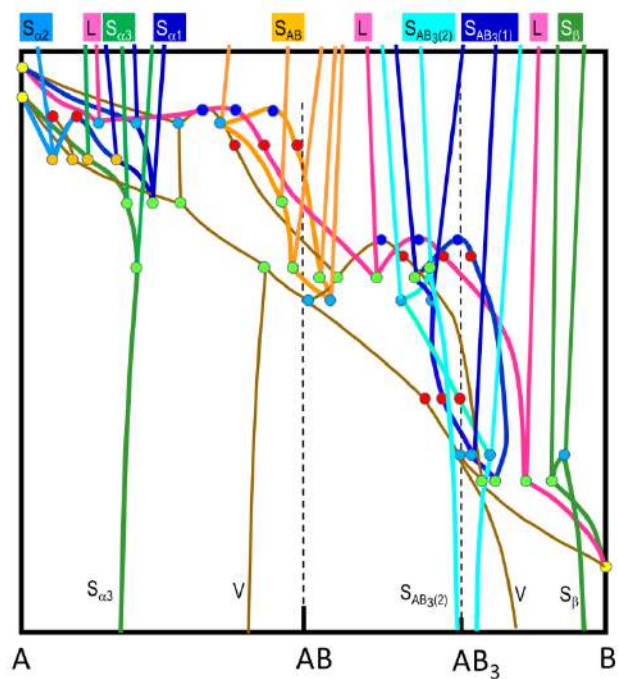
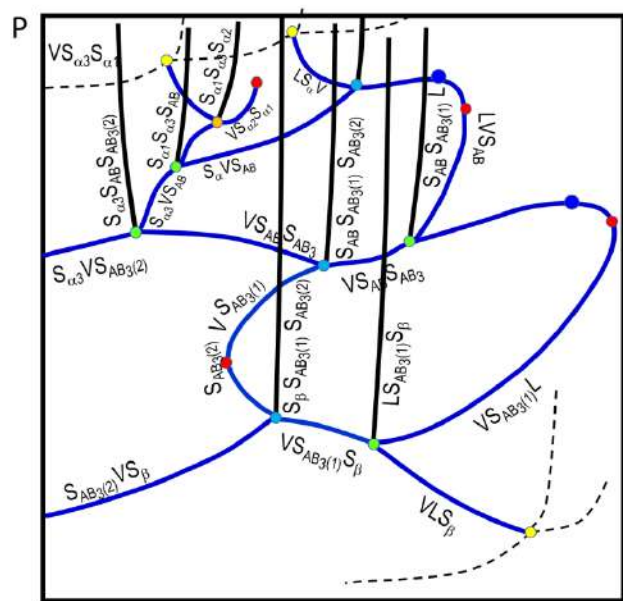
Обозначаем линии моно-
вариатных равновесий с
участием паровой фазы
(V) в соответствии с
нарастанием concentra-
ции компонента **B** в со-
существующих фазах по
данным построенной
 T - x -проекции.



Осуществляем построение точек невариантных равновесий на P - x -проекции. Для этого для каждой точки невариантного равновесия берем давление с P - T -проекции, а координату состава x переносим с T - x -проекции. Повторяем эту операцию до тех пор, пока количество точек на P - x -проекции не будет соответствовать количеству точек на T - x -проекции.



Строим на P - x -проекции линии для 8 моновариантных равновесий с участием только конденсированных фаз: $S_{\alpha 1}LS_{AB}$, $S_{\alpha 1}S_{\alpha 2}S_{\alpha 3}$, $S_{\alpha 1}S_{\alpha 3}S_{AB}$, $S_{\alpha 3}S_{AB}S_{AB_3(2)}$, $S_{AB}S_{AB_3(1)}L$, $S_{AB}S_{AB_3(1)}S_{AB_3(2)}$, $S_{\beta}S_{AB_3(1)}S_{AB_3(2)}$, $LS_{AB_3(1)}S_{\beta}$.



Расставляем индексы фаз для линий, описывающих составы фаз, принимающих участие в моновариантных равновесиях.

18.2. Задачи на построение диаграмм фазовых равновесий по текстовому описанию

Задание 01

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с двумя химическими соединениями AB и AB_3 , плавящимися конгруэнтно с эвтектическим равновесием между ними, при этом со стороны компонента A имеет место эвтектическое равновесие, а со стороны компонента B – перитектическое. Фаза AB_3 существует в ограниченном интервале температур от максимальной температуры плавления, которая является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$, до температуры на 100 К ниже температуры перитектического равновесия. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента B , а по температуре – существенно ниже.

Задание 02

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с одним химическим соединением AB , плавящимся и сублимирующим конгруэнтно, при этом со стороны компонента A имеет место эвтектическое равновесие, а со стороны компонента B – перитектическое. Фаза AB существует в виде трех полиморфных модификаций. Полиморфный переход между верхней – $AB(1)$ – и средней – $AB(2)$ – модификациями протекает по перитектическим реакциям с обеих сторон, а область моновариантного равновесия «твердая фаза $AB(1)$ – твердая фаза $AB(2)$ –пар» характеризуется неограниченной растворимостью в твердых фазах и наличием минимума азеотропного типа. Полиморфный переход между низкотемпературной – $AB(3)$ – и средней – $AB(2)$ – модификациями протекает по эвтектоидной реакции со стороны избытка компонента A и по перитектоидной реакции со стороны избытка компонента B . Максимальная температура плавления фазы $AB(1)$ является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента B , а по температуре – существенно ниже.

Задание 03

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с одним химическим соединением AB , плавящимся конгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, при этом со стороны компонента A имеет место перитектическое равновесие, а со стороны компонента B – эвтектическое. Фаза AB существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной – $AB(1)$ – и низкотемпературной – $AB(2)$ – модификациями протекает по эвтектической реакции со стороны избытка компонента A и по перитектической реакции со стороны избытка компонента B . Кроме того, при температуре на 100 К ниже максимальной температуры плавления $AB(1)$, имеет место мо-

нотектическое равновесие, которое приводит к образованию двух несмешивающихся расплавов. Максимальная температура плавления фазы $AB(1)$ является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента B , а по температуре – существенно ниже.

Задание 04

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с тремя химическими соединениями AB , плавящимся конгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, AB_2 , плавящимся инконгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, AB_4 , плавящимся конгруэнтно и сублимирующим конгруэнтно, при этом со стороны компонента A имеет место перитектическое равновесие, а со стороны компонента B – эвтектическое. Фаза AB существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной $-AB(1)-$ и низкотемпературной $-AB(2)-$ модификациями протекает по перитектической реакции со стороны избытка компонента A и по эвтектоидной реакции со стороны избытка компонента B . Максимальная температура плавления фазы $AB(1)$ является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Фаза AB_2 существует в ограниченном интервале температур: максимальная температура инконгруэнтного AB_2 плавления на 100 К превышает температуру эвтектического равновесия между фазами AB_2 и AB_4 , а минимальная температура на 100 К ниже температуры тройной точки компонента A . Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента B , а по температуре – существенно ниже.

Задание 05

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с двумя химическими соединениями AB , плавящимся конгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, AB_2 , плавящимся инконгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, при этом со стороны компонента A и со стороны компонента B имеют место эвтектические равновесия. Фаза AB существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной $-AB(1)-$ и низкотемпературной $-AB(2)-$ модификациями протекает по перитектической реакции со стороны избытка компонента A и по перитектоидной реакции со стороны избытка компонента B . Область моновариантного равновесия «твердая фаза $AB(1)$ – твердая фаза $AB(2)$ – пар» характеризуется неограниченной растворимостью в твердых фазах и наличием минимума азеотропного типа. Максимальная температура плавления фазы $AB(1)$ является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Фаза AB_2 существует в ограниченном интервале температур: максимальная температура инконгруэнтного AB_2 плавления на 200 К превышает температуру эвтектического равновесия между фазами AB_2 и B , а минимальная температура на 100 К ниже

температуры тройной точки компонента *A*. Тройная точка компонента *A* по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента *B*, а по температуре – существенно ниже.

Задание 06

Диаграмма бинарной системы *A–B* с одним химическим соединением *AB*, плавящимся конгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, при этом со стороны компонента *A* и со стороны компонента *B* имеют место эвтектические равновесия. Фаза *AB* существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной –*AB*(1) – и низкотемпературной –*AB*(2) – модификациями протекает по перитектической реакции со стороны избытка обоих компонентов. Область моновариантного равновесия «твердая фаза *AB*(1)–твердая фаза *AB*(2)–пар» характеризуется неограниченной растворимостью в твердых фазах и наличием экстремума азеотропного типа. Максимальная температура плавления фазы *AB*(1) является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе *A–B*. Кроме того, при температуре на 100 К ниже максимальной температуры плавления *AB*(1), со стороны расплавов, обогащенных компонентом *A* имеет место монотектическое равновесие, которое приводит к образованию двух несмешивающихся расплавов, существующих вплоть до критической температуры, на 100 К превышающей $T_{m,AB}^{max}$. Тройная точка компонента *A* по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента *B*, а по температуре – существенно ниже.

Задание 07

Диаграмма бинарной системы *A–B* с ограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах. Компонент *A* имеет две полиморфные модификации в твердой фазе. От низкотемпературной модификации при температуре на 100 К выше наблюдается синтектоидное равновесие с критической точкой 50 К ниже температуры синтектоидного равновесия. От высокотемпературной полиморфной модификации компонента на 100 К выше имеет место перитектическое равновесие. В жидкой фазе в диапазоне составов 30 – 70 мол. % компонента *B* имеет место расслаивание жидкости, которое заканчивается критической точкой при температуре на 100 К выше температуры плавления компонента *B*. Температура монотектического равновесия на 100 К ниже температуры плавления компонента *B* и на 400 К выше температуры плавления высокотемпературной полиморфной модификации компонента *A*. Тройная точка высокотемпературной полиморфной модификации компонента *A* по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента *B*, а по температуре – существенно ниже.

Задание 08

Диаграмма бинарной системы *A–B* с ограниченной растворимостью в твердой и

жидкой фазе. Компонент **B** имеет две полиморфные модификации в твердой фазе. От низкотемпературной модификации при температуре на 100 К выше наблюдается монотектоидное равновесие с критической точкой 50 К выше температуры монотектоидного равновесия. От высокотемпературной полиморфной модификации компонента на 100 К выше имеет место перитектическое равновесие. В жидкой фазе в диапазоне составов 30–70 мол. % компонента **A** имеет место расслаивание жидкости, которое наблюдается для всего диапазона температур и давлений. Температура монотектического равновесия на 100 К ниже температуры плавления компонента **A** и на 400 К выше температуры плавления высокотемпературной полиморфной модификации компонента **B**. Тройная точка высокотемпературной полиморфной модификации компонента **B** по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента **A**, а по температуре – существенно ниже.

Задание 09

Диаграмма бинарной системы **A–B** с ограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах. Компонент **B** имеет две полиморфные модификации в твердой фазе. От низкотемпературной модификации при температуре на 100 К выше наблюдается перитектоидное равновесие. От высокотемпературной полиморфной модификации компонента **B** на 100 К ниже имеет место эвтектическое равновесие (1). В субсолидусной области в диапазоне составов 30–70 мол. % компонента **B** наблюдается образование промежуточного твердого раствора, который закачивает свое существование при температуре на 50 К ниже температуры эвтектического равновесия (1). В жидкой фазе в диапазоне составов 30–70 мол. % компонента **A** имеет место расслаивание жидкости, которое наблюдается для всего диапазона температур и давлений. Температура монотектического равновесия на 100 К ниже температуры плавления компонента **A** и на 400 К выше температуры плавления высокотемпературной полиморфной модификации компонента **B**. Тройная точка высокотемпературной полиморфной модификации компонента **A** по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента **B**, а по температуре – существенно ниже.

Задание 010

Диаграмма бинарной системы **A–B** с одним химическим соединением **AB**, плавящимся конгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, при этом со стороны компонента **A** и со стороны компонента **B** имеют место перитектические равновесия. Кроме того, в фазе твердого раствора на основе компонента **A** наблюдается синтектоидное равновесие с температурой на 50 К ниже температуры перитектического равновесия. Фаза **AB** существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной **–AB(1)–** и низкотемпературной **–AB(2)–** модификациями

протекает по эвтектической реакции со стороны избытка обоих компонентов. Область моновариантного равновесия «твердая фаза $AB(1)$ –твердая фаза $AB(2)$ –пар» характеризуется неограниченной растворимостью в твердых фазах и наличием максимума азеотропного типа. Максимальная температура плавления фазы $AB(1)$ является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Кроме того, при температуре на 100 К ниже максимальной температуры плавления $AB(1)$, со стороны расплавов, обогащенных компонентом B имеет место монотектическое равновесие, которое приводит к образованию двух несмешивающихся расплавов, существующих вплоть до критической температуры, на 100 К превышающей $T_{m,AB}^{max}$. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента B , а по температуре – существенно ниже.

Задание 011

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с четырьмя химическими соединениями A_2B , AB , AB_2 , AB_4 плавящимися конгруэнтно и сублимирующими инконгруэнтно, при этом со стороны компонента A и со стороны компонента B и между химическими соединениями имеют место эвтектические равновесия. Фазы A_2B и AB_2 существуют в ограниченном интервале температур. Минимальная температура их существования на 100 К ниже температуры плавления соответствующего доминирующего компонента. Максимальная температура плавления фазы AB является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента B , а по температуре – существенно ниже.

Задание 012

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с четырьмя химическими соединениями A_2B , AB , плавящимися конгруэнтно и сублимирующими инконгруэнтно, а фазы AB_2 , AB_4 плавятся и сублимируют инконгруэнтно. Со стороны компонента A и со стороны компонента B имеют место перитектические равновесия. Кроме того, в фазе твердого раствора на основе компонента A наблюдается монотектоидное равновесие с температурой на 50 К ниже температуры перитектического равновесия, которое заканчивается критической точкой с температурой на 20 К выше температуры монотектоидного равновесия. Максимальная температура плавления фазы AB является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента B , а по температуре – существенно ниже.

Задание 013

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с двумя химическими соединениями A_2B , AB , плавящимися конгруэнтно и сублимирующими инконгруэнтно, между которыми имеет

место эвтектическое равновесие. Со стороны компонента *A* и со стороны компонента *B* имеют место перитектические равновесия. Кроме того, твердый раствор на основе компонента *A* имеет ограниченную растворимость и в твердой фазе наблюдается монотектоидное равновесие с температурой на 50 К ниже температуры перитектического равновесия, которое заканчивается критической точкой с температурой на 20 К выше температуры монотектоидного равновесия. Фаза *AB* существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной –*AB*(1)– и низкотемпературной –*AB*(2)– модификациями протекает по перитектической реакции со стороны избытка обоих компонентов. Область моновариантного равновесия «твердая фаза *AB*(1)–твердая фаза *AB*(2)–пар» характеризуется неограниченной растворимостью в твердых фазах и наличием минимума азеотропного типа. Максимальная температура плавления фазы *AB*(1) является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе *A–B*. Тройная точка компонента *A* по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента *B*, а по температуре – существенно ниже.

Задание 014

Диаграмма бинарной системы *A–B* с двумя химическими соединениями *A₂B*, *AB*, плавящимися конгруэнтно и сублимирующими конгруэнтно, между которыми имеет место эвтектическое равновесие. Со стороны компонента *A* и со стороны компонента *B* имеют место эвтектические равновесия. Кроме того, твердый раствор на основе компонента *B* имеет ограниченную растворимость и в твердой фазе наблюдается синтектоидное равновесие с температурой на 50 К ниже температуры эвтектического равновесия, которое заканчивается критической точкой с температурой на 20 К ниже температуры синтектоидного равновесия. Фаза *A₂B* существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной –*A₂B*(1)– и низкотемпературной –*A₂B*(2)– модификациями протекает по перитектической реакции со стороны избытка обоих компонентов. Фаза *AB* существует в ограниченном интервале температур: максимальная температура плавления фазы *AB*(1) является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе *A–B*, а минимальная температура на 100 К ниже критической точки синтектоидного равновесия. Тройная точка компонента *A* по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента *B*, а по температуре – существенно ниже.

Задание 015

Диаграмма бинарной системы *A–B* с одним химическим соединением *A₂B*, плавящимся конгруэнтно и сублимирующим конгруэнтно. Со стороны компонента *A* имеет место эвтектическое равновесие, со стороны компонента *B* – перитектическое. Кроме того, твердый раствор на основе компонента *B* имеет ограниченную растворимость

и в твердой фазе наблюдается монотектоидное равновесие с температурой на 50 К ниже температуры перитектического равновесия, которое заканчивается критической точкой с температурой на 20 К выше температуры монотектоидного равновесия. Фаза A_2B существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной $-A_2B(1)-$ и низкотемпературной $-A_2B(2)-$ модификациями протекает по перитектической реакции со стороны избытка компонентов A и эвтектического – со стороны избытка B . Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента B , а по температуре – существенно ниже.

Задание 016

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с ограниченной растворимостью в жидкой фазе и неограниченной в твердой при отсутствии экстремумов и критических точек. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента B , а по температуре – существенно ниже.

Задание 017

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с ограниченной растворимостью в жидкой фазе и ограниченной в твердой. Со стороны компонента A имеет место перитектическое равновесие, а со стороны компонента B – монотектическое. Твердый раствор на основе компонента A имеет участок расслаивания с температурой монотектоидного равновесия на 100 К ниже температуры перитектического равновесия и критической точкой на 50 К выше температуры монотектоидного равновесия. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента B , а по температуре – существенно ниже.

Задание 018

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с ограниченной растворимостью в жидкой фазе и ограниченной в твердой при отсутствии. Со стороны компонента A имеет место эвтектическое равновесие, а со стороны компонента B – монотектическое. Критическая точка располагается на 100 К выше температуры монотектического равновесия. Твердый раствор на основе компонента B имеет участок расслаивания с температурой монотектоидного равновесия на 100 К ниже температуры монотектического равновесия и критической точкой на 50 К выше температуры монотектоидного равновесия. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно выше тройной точки компонента B , а по температуре – существенно ниже.

Задание 019

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с двумя химическими соединениями AB и AB_3 , плавящимися конгруэнтно с эвтектическим равновесием между ними, при этом со стороны компонента A имеет место эвтектическое равновесие, а со стороны компонен-

та **B** – перитектическое. Фаза **AB₃** существует в ограниченном интервале температур от максимальной температуры плавления, которая является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе **A–B**, до температуры на 100 К ниже температуры перитектического равновесия. Тройная точка компонента **A** по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента **B**, а по температуре – существенно выше.

Задание 020

Диаграмма бинарной системы **A–B** с одним химическим соединением **AB**, плавящимся и сублимирующим конгруэнтно, при этом со стороны компонента **A** имеет место эвтектическое равновесие, а со стороны компонента **B** – перитектическое. Фаза **AB** существует в виде трех полиморфных модификаций. Полиморфный переход между верхней –**AB(1)**– и средней –**AB(2)**– модификациями протекает по перитектическим реакциям с обеих сторон, а область моновариантного равновесия «твердая фаза **AB(1)**– твердая фаза **AB(2)**–пар» характеризуется неограниченной растворимостью в твердых фазах и наличием минимума азеотропного типа. Полиморфный переход между низкотемпературной – **AB(3)**– и средней – **AB(2)**– модификациями протекает по эвтектоидной реакции со стороны избытка компонента **A** и по перитектоидной реакции со стороны избытка компонента **B**. Максимальная температура плавления фазы **AB(1)** является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе **A–B**. Тройная точка компонента **A** по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента **B**, а по температуре – существенно выше.

Задание 021

Диаграмма бинарной системы **A–B** с одним химическим соединением **AB**, плавящимся конгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, при этом со стороны компонента **A** имеет место перитектическое равновесие, а со стороны компонента **B** – эвтектическое. Фаза **AB** существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной –**AB(1)**– и низкотемпературной –**AB(2)**– модификациями протекает по эвтектической реакции со стороны избытка компонента **A** и по перитектической реакции со стороны избытка компонента **B**. Кроме того, при температуре на 100 К ниже максимальной температуры плавления **AB(1)**, имеет место моноктектическое равновесие, которое приводит к образованию двух несмешивающихся расплавов. Максимальная температура плавления фазы **AB(1)** является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе **A–B**. Тройная точка компонента **A** по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента **B**, а по температуре – существенно выше.

Задание 022

Диаграмма бинарной системы **A–B** с тремя химическими соединениями **AB**, пла-

вляющимся конгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, AB_2 , плавящимся инконгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, AB_4 , плавящимся конгруэнтно и сублимирующим конгруэнтно, при этом со стороны компонента A имеет место перитектическое равновесие, а со стороны компонента B – эвтектическое. Фаза AB существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной $AB(1)$ – и низкотемпературной $AB(2)$ – модификациями протекает по перитектической реакции со стороны избытка компонента A и по эвтектоидной реакции со стороны избытка компонента B . Максимальная температура плавления фазы $AB(1)$ является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Фаза AB_2 существует в ограниченном интервале температур: максимальная температура инконгруэнтного AB_2 плавления на 100 К превышает температуру эвтектического равновесия между фазами AB_2 и AB_4 , а минимальная температура на 100 К ниже температуры тройной точки компонента A . Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента B , а по температуре – существенно выше.

Задание 023

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с двумя химическими соединениями AB , плавящимся конгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, AB_2 , плавящимся инконгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, при этом со стороны компонента A и со стороны компонента B имеют место эвтектические равновесия. Фаза AB существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной $AB(1)$ – и низкотемпературной $AB(2)$ – модификациями протекает по перитектической реакции со стороны избытка компонента A и по перитектоидной реакции со стороны избытка компонента B . Область моновариантного равновесия «твердая фаза $AB(1)$ –твердая фаза $AB(2)$ –пар» характеризуется неограниченной растворимостью в твердых фазах и наличием минимума азеотропного типа. Максимальная температура плавления фазы $AB(1)$ является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Фаза AB_2 существует в ограниченном интервале температур: максимальная температура инконгруэнтного AB_2 плавления на 200 К превышает температуру эвтектического равновесия между фазами AB_2 и B , а минимальная температура на 100 К ниже температуры тройной точки компонента A . Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента B , а по температуре – существенно выше.

Задание 024

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с одним химическим соединением AB , плавящимся конгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, при этом со стороны компонента A и со стороны компонента B имеют место эвтектические равновесия. Фаза AB

существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной $AB(1)$ – и низкотемпературной $AB(2)$ – модификациями протекает по перитектической реакции со стороны избытка обоих компонентов. Область моновариантного равновесия «твердая фаза $AB(1)$ –твердая фаза $AB(2)$ –пар» характеризуется неограниченной растворимостью в твердых фазах и наличием экстремума азеотропного типа. Максимальная температура плавления фазы $AB(1)$ является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Кроме того, при температуре на 100 К ниже максимальной температуры плавления $AB(1)$, со стороны расплавов, обогащенных компонентом A имеет место монотектическое равновесие, которое приводит к образованию двух несмешивающихся расплавов, существующих вплоть до критической температуры, на 100 К превышающей $T_{m,AB}^{max}$. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента B , а по температуре – существенно выше.

Задание 025

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с ограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах. Компонент A имеет две полиморфные модификации. От низкотемпературной модификации при температуре на 100 К выше наблюдается синтектоидное равновесие с критической точкой 50 К ниже температуры синтектоидного равновесия. От высокотемпературной полиморфной модификации компонента A на 100 К выше имеет место перитектическое равновесие. Со стороны компонента B наблюдается эвтектическое равновесие с температурой на 200 К ниже температуры плавления компонента B . В жидкой фазе в диапазоне составов 30–70 мол. % компонента B имеет место расслаивание жидкости, которое заканчивается критической точкой при температуре на 100 К выше температуры плавления компонента B . Температура монотектического равновесия на 100 К ниже температуры плавления компонента B и на 400 К выше температуры плавления высокотемпературной полиморфной модификации компонента A . Тройная точка высокотемпературной полиморфной модификации компонента A по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента B .

Задание 026

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с ограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах. Компонент B имеет две полиморфные модификации в твердой фазе. От низкотемпературной модификации при температуре на 100 К выше наблюдается монотектоидное равновесие с критической точкой 50 К выше температуры монотектоидного равновесия. От высокотемпературной полиморфной модификации компонента на 100 К выше имеет место перитектическое равновесие. Со стороны компонента A наблюдается эвтектическое равновесие с температурой на 200 К ниже температуры

плавления компонента *A*. В жидкой фазе в диапазоне составов 30–70 мол. % компонента *A* имеет место расслаивание жидкости, которое наблюдается для всего диапазона температур и давлений. Температура монотектического равновесия на 100 К ниже температуры плавления компонента *A* и на 400 К выше температуры плавления высокотемпературной полиморфной модификации компонента *B*. Тройная точка высокотемпературной полиморфной модификации компонента *B* по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента *A*.

Задание 027

Диаграмма бинарной системы *A–B* с ограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах. Компонент *B* имеет две полиморфные модификации в твердой фазе. От низкотемпературной модификации при температуре на 100 К выше наблюдается перитектоидное равновесие. От высокотемпературной полиморфной модификации компонента *B* на 100 К ниже имеет место эвтектическое равновесие (1). В субсолидусной области в диапазоне составов 30–70 мол. % компонента *B* наблюдается образование промежуточного твердого раствора, который закачивает свое существование при температуре на 50 К ниже температуры эвтектического равновесия (1). Со стороны компонента *A* имеет место эвтектическое равновесие с температурой на 200 К ниже температуры плавления компонента *A*. В жидкой фазе в диапазоне составов 30–70 мол. % компонента *A* имеет место расслаивание жидкости, которое наблюдается для всего диапазона температур и давлений. Температура монотектического равновесия на 100 К ниже температуры плавления компонента *A* и на 400 К выше температуры плавления высокотемпературной полиморфной модификации компонента *B*. Тройная точка высокотемпературной полиморфной модификации компонента *A* по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента *B*, а по температуре – существенно выше.

Задание 028

Диаграмма бинарной системы *A–B* с одним химическим соединением *AB*, плавящимся конгруэнтно и сублимирующим инконгруэнтно, при этом со стороны компонента *A* и со стороны компонента *B* имеют место перитектические равновесия. Кроме того, в фазе твердого раствора на основе компонента *A* наблюдается синтектоидное равновесие с температурой на 50 К ниже температуры перитектического равновесия. Фаза *AB* существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной – *AB*(1) – и низкотемпературной – *AB*(2) – модификациями протекает по эвтектической реакции со стороны избытка обоих компонентов. Область моновариантного равновесия «твердая фаза *AB*(1)–твердая фаза *AB*(2)–пар» характеризуется неограниченной растворимостью в твердых фазах и наличием максимума азеотропного типа. Максимальная температура плавления фазы *AB*(1) является аб-

солютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Кроме того, при температуре на 100 К ниже максимальной температуры плавления $AB(1)$, со стороны расплавов, обогащенных компонентом B имеет место монотектическое равновесие, которое приводит к образованию двух несмешивающихся расплавов, существующих вплоть до критической температуры, на 100 К превышающей $T_{m,AB}^{max}$. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента B , а по температуре – существенно выше.

Задание 029

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с четырьмя химическими соединениями A_2B , AB , AB_2 , AB_4 плавящимися конгруэнтно и сублимирующими инконгруэнтно, при этом со стороны компонента A и со стороны компонента B и между химическими соединениями имеют место эвтектические равновесия. Фазы A_2B и AB_2 существуют в ограниченном интервале температур. Минимальная температура их существования на 100 К ниже температуры плавления соответствующего доминирующего компонента. Максимальная температура плавления фазы AB является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента B , а по температуре – существенно выше.

Задание 030

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с четырьмя химическими соединениями A_2B , AB , AB_2 , AB_4 плавящимися конгруэнтно и сублимирующими инконгруэнтно. Со стороны компонента A и стороны компонента B имеют место перитектические равновесия. Кроме того, в фазе твердого раствора на основе компонента A наблюдается монотектоидное равновесия с температурой на 50 К ниже температуры перитектического равновесия, которое заканчивается критической точкой с температурой на 20 К выше температуры монотектоидного равновесия. Максимальная температура плавления фазы AB является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента B , а по температуре – существенно выше.

Задание 031

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с двумя химическими соединениями A_2B , AB , плавящимися конгруэнтно и сублимирующими инконгруэнтно, между которыми имеет место эвтектическое равновесие. Со стороны компонента A и со стороны компонента B имеют место перитектические равновесия. Кроме того, твердый раствор на основе компонента A имеет ограниченную растворимость и в твердой фазе наблюдается монотектоидное равновесие с температурой на 50 К ниже температуры перитектического

равновесия, которое заканчивается критической точкой с температурой на 20 К выше температуры монотектоидного равновесия. Фаза AB существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной $-AB(1)-$ и низкотемпературной $-AB(2)-$ модификациями протекает по перитектической реакции со стороны избытка обоих компонентов. Область моновариантного равновесия «твердая фаза $AB(1)$ –твердая фаза $AB(2)$ –пар» характеризуется неограниченной растворимостью в твердых фазах и наличием минимума азеотропного типа. Максимальная температура плавления фазы $AB(1)$ является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента B , а по температуре – существенно выше..

Задание 032

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с двумя химическими соединениями A_2B , AB , плавящимися конгруэнтно и сублимирующими конгруэнтно, между которыми имеет место эвтектическое равновесие. Со стороны компонента A и со стороны компонента B имеют место эвтектические равновесия. Кроме того, твердый раствор на основе компонента B имеет ограниченную растворимость и в твердой фазе наблюдается синтектоидное равновесие с температурой на 50 К ниже температуры эвтектического равновесия, которое заканчивается критической точкой с температурой на 20 К выше температуры синтектоидного равновесия. Фаза A_2B существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной $-A_2B(1)-$ и низкотемпературной $-A_2B(2)-$ модификациями протекает по перитектической реакции со стороны избытка обоих компонентов. Фаза AB существует в ограниченном интервале температур: максимальная температура плавления фазы $AB(1)$ является абсолютно максимальной для твердой фазы в системе $A-B$, а минимальная температура на 200 К ниже критической точки синтектоидного равновесия. Тройная точка компонента A по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента B .

Задание 033

Диаграмма бинарной системы $A-B$ с одним химическим соединением A_2B , плавящимся конгруэнтно и сублимирующим конгруэнтно. Со стороны компонента A имеет место эвтектическое равновесие, со стороны компонента B – перитектическое. Кроме того, твердый раствор на основе компонента B имеет ограниченную растворимость и в твердой фазе наблюдается монотектоидное равновесие с температурой на 50 К ниже температуры перитектического равновесия, которое заканчивается критической точкой с температурой на 20 К выше температуры монотектоидного равновесия. Фаза A_2B существует в виде двух полиморфных модификаций. Полиморфный переход между высокотемпературной $-A_2B(1)-$ и низкотемпературной $-A_2B(2)-$ модификациями

протекает по перитектической реакции со стороны избытка компонентов *A* и эвтектического – со стороны избытка *B*. Тройная точка компонента *A* по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента *B*, а по температуре – существенно выше.

Задание 034

Диаграмма бинарной системы *A–B* с ограниченной растворимостью в жидкой фазе и неограниченной в твердой при отсутствии экстремумов и критических точек. Тройная точка компонента *A* по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента *B*, а по температуре – существенно выше.

Задание 035

Диаграмма бинарной системы *A–B* с ограниченной растворимостью в жидкой фазе и ограниченной в твердой. Со стороны компонента *A* имеет место перитектическое равновесие, а со стороны компонента *B* – монотектическое. Твердый раствор на основе компонента *A* имеет участок расслаивания с температурой монотектоидного равновесия на 100 К ниже температуры перитектического равновесия и критической точкой на 50 К выше температуры монотектоидного равновесия. Тройная точка компонента *A* по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента *B*, а по температуре – существенно выше.

Задание 036

Диаграмма бинарной системы *A–B* с ограниченной растворимостью в жидкой фазе и ограниченной в твердой. Со стороны компонента *A* имеет место эвтектическое равновесие, а со стороны компонента *B* – монотектическое. Критическая точка располагается на 100 К выше температуры монотектического равновесия. Твердый раствор на основе компонента *B* имеет участок расслаивания с температурой монотектоидного равновесия на 100 К ниже температуры монотектического равновесия и критической точкой на 50 К выше температуры монотектоидного равновесия. Тройная точка компонента *A* по давлению лежит существенно ниже тройной точки компонента *B*, а по температуре – существенно выше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Издательский дом Интеллект, 2008, 508 с.
2. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
3. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
4. Фукс Г.И. // Химия и жизнь. 1984. N 2. с. 74.
5. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М., Металлургия. 1988. 551 с.
6. Герасимов Я.И. Курс физической химии. Изд-во «Химия», М., т. 1, 1969. 593 с.
7. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч.1, Л., Изд-во ЛГУ, 1967. 447 с.
8. Воронин Г.Ф. Расчет фазовых и химических равновесий в сложных системах. В сб.: Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1984.
9. Зломанов В.П. Р–Т–х диаграммы двухкомпонентных систем. М.: МГУ, 1980.
10. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Высшая школа, 1980.
11. Brebrick R.F. Progr.Solid. State Chem. 1966. V.3. 213-263.+
12. Miller E., Komerek K. Trans.Metallurg.Soc. AIME. 1966. V. 236. P. 832-840.
13. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р–Т–х диаграммы системы металл - халькоген. М.: Наука, 1967.
14. Новоселова А.В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М.: Высшая школа, 1980.
15. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: Металлуридат, 1960.
16. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., 1978.
17. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969.
18. Ван-Бюрен Х.Г. Дефекты в кристаллах. М., Изд-во иностр.литер., 1962. с.302.

19. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высшая школа, 1998. 352 с.
20. Зломанов В.П. Фазовые равновесия. Химия дефектов в кристалле: учеб. пособие. М.: МГУ, 2011. 114 с.
21. Хари́ф Я.Л., Ковтуненко П.В., Майер А.А. Расчет диаграмм состояния с применением модели квазиидеальных растворов / под ред. проф. А.А. Майера. М.: Металлургия, 1988. 86 с.
22. Федоров П.И., Федоров П.П., Дробот Д.В., Самарцев А.М. Ошибки при построении диаграмм состояния двойных систем. М.: МИТХТ, 2005, 58 с.
23. Pelton A. Phase Diagrams and Thermodynamic Modeling of Solutions. 1st Edition, Elsevier, 2018, 401p. ISBN 9780128016695

Учебное издание

ЗЛОМАНОВ Владимир Павлович
АВETИCОВ Игорь Христофорович
МОЖЕВИТИНА Елена Николаевна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА
***P–T–x* диаграммы фазовых равновесий**

Редактор: Е. В. Копасова

Подписано в печать 12.12.2018 г. Формат 60×84 1/16.

Усл. печ. л. 10,7. Уч.-изд. л. 13,6. Тираж 100 экз.

Заказ

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева.

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра:

125047, Москва, Миусская пл., 9.