

**XIV Конференция молодых ученых
"Проблемы физики твердого тела
и высоких давлений"
г. Сочи, пансионат "Буревестник"
11-20 сентября 2015 г.**

СПЕЦИФИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

В.Е. Антонов
Институт физики твердого тела РАН
Черноголовка

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Фазы – однородные состояния вещества, которые могут существовать одновременно в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой (Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, т. 5).

Независимые компоненты – вещества, количества которых в состоянии полного равновесия могут быть заданы произвольно.

Правило фаз $f = n - p + 2$,

где n – количество компонентов

p – количество фаз

2 – T и P , или T и V , или S и P , или S и V

Термодинамический потенциал, минимум которого определяет равновесие системы при заданных P и T , есть энергия Гиббса $G = E - TS + PV$, где E - внутренняя энергия.

Это можно показать, например, таким образом (Ландау&Лифшиц):

Пусть dQ - изменение количества тепла в системе.

$dQ = TdS_{\text{равн.}}$ по определению S в равновесии.

При неравновесных процессах $dS > dS_{\text{равн.}} \Rightarrow dQ < TdS$.

Тепло идёт на увеличение внутренней энергии и совершение работы $\Rightarrow dQ = dE + PdV$ - первый закон термодинамики

$$\Rightarrow dE + PdV - TdS < 0.$$

При $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$

это соответствует $d(E + PV - TS) = dG < 0$

$\Rightarrow G$ в равновесии при заданных T и P минимальна.

При заданных T и V условию $dE + PdV - TdS < 0$ отвечает $d(E - TS) = dF < 0$, где F - энергия Гельмгольца.

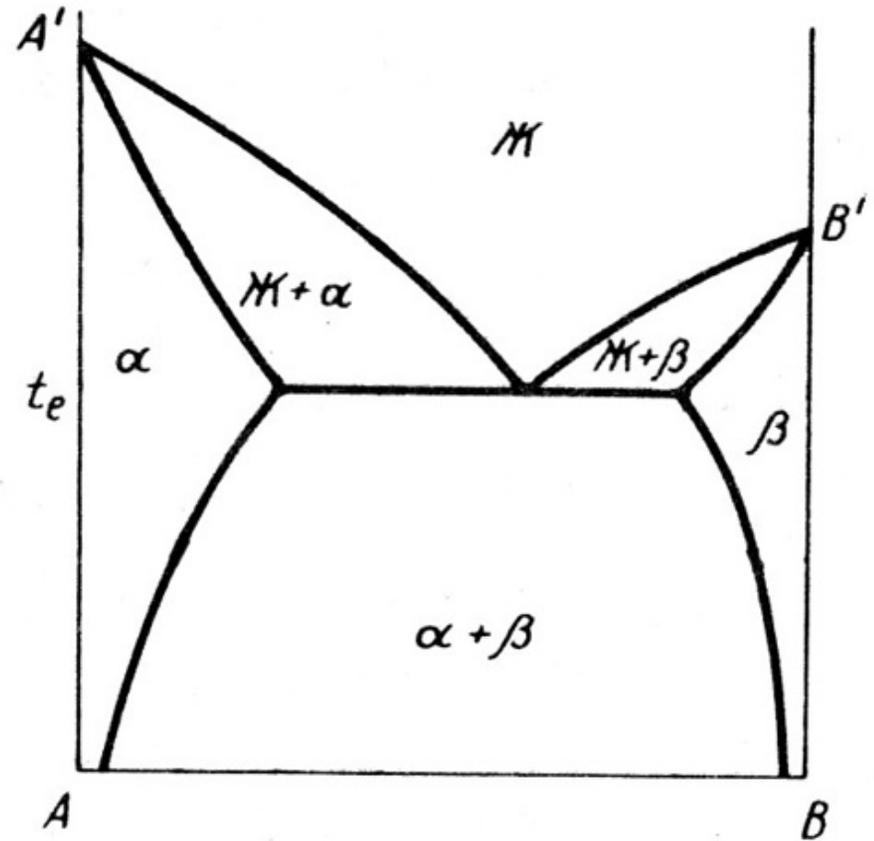
При заданных S и P имеем $d(E + PV) = dH < 0$, где H - энтальпия.

При заданных S и V получаем просто $dE < 0$.

В дальнейшем мы будем рассматривать диаграммы фазовых равновесий при постоянном P и варьируемом T . Правило Гиббса при этом превратится в $f = n - p + 1$, но проку от него будет мало, поскольку f определяет максимальное число фаз, находящихся в равновесии в некоторой точке на фазовой диаграмме, но ничего не говорит о фазовых областях и их границах, из которых состоит диаграмма.

Двухкомпонентная система,
 $n = 2, P = \text{const}$

$$f = n - p + 1 = 3 - p \geq 0$$



$p = 1 \Rightarrow f = 2 \Rightarrow$ область “ α ”

$p = 2 \Rightarrow f = 1 \Rightarrow$ область “ $\alpha + \beta$ ”

$p = 3 \Rightarrow f = 0 \Rightarrow$ линия при $T = T_e$

Правило соприкосновения фазовых пространств (правило Палатника):

Лев Самойлович Палатник, Александр Исаакович Ландау.
Фазовые равновесия в многокомпонентных системах,
изд. Харьковского госуниверситета, Харьков, 1961.

Пусть при переходе через фазовую границу D^0 фаз
не изменяются, D^- исчезают и D^+ появляются.
Тогда выполняется правило:

$$R_1 = R - (D^- + D^+) \geq 0,$$

где R – размерность фазовой диаграммы или ее сечения,
а R_1 – размерность границы между $(D^0 + D^-)$ и $(D^0 + D^+)$
областями этой диаграммы или сечения.

Граница выделяется условием:

$$m_1^{(-)} = m_2^{(-)} = \dots = m_{D^-}^{(-)} = m_1^{(+)} = m_2^{(+)} = \dots = m_{D^+}^{(+)} = 0$$

Теорема Райнза: Область диаграммы фазового равновесия, представляющая равновесие между n фазами, может граничить только с областями, представляющими равновесие между $n-1$ или $n+1$ фазой.

Ф. Райнз “*Диаграммы фазового равновесия в металлургии*”, М., Металлургиздат, 1960, с. 239.

Теорема Райнза является частным случаем правила Палатника $R_1 = R - (D^- + D^+)$ для $R_1 = R - 1$:

$$(D^- + D^+) = R - R_1 = R - (R - 1) = 1$$

Поскольку $D^- \geq 0$ и $D^+ \geq 0$, то возможны лишь варианты:

$$D^- = 0; D^+ = 1 \Rightarrow n \rightarrow n+1$$

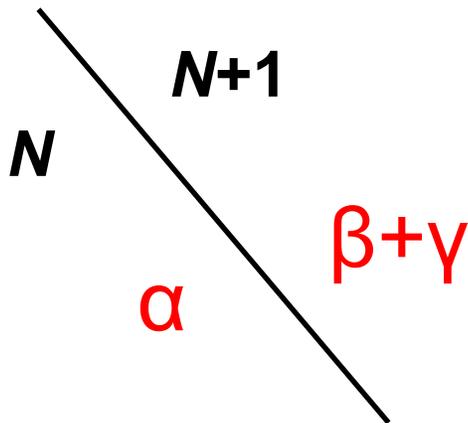
$$D^- = 1; D^+ = 0 \Rightarrow n \rightarrow n-1$$

Теорема Райнза: Область диаграммы фазового равновесия, представляющая равновесие между n фазами, может граничить только с областями, представляющими равновесие между $n-1$ или $n+1$ фазой.

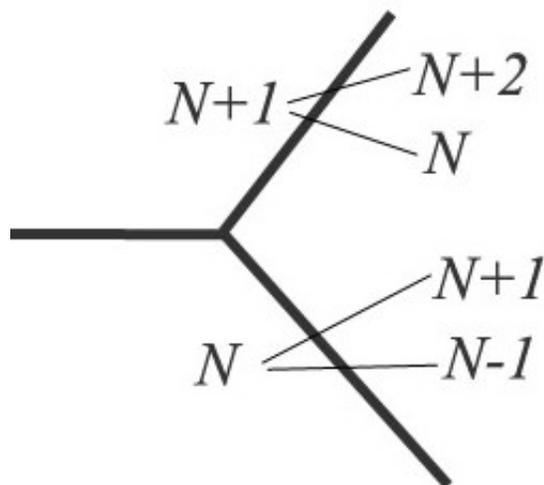
Теорема Райнза наиболее полезна для двумерных диаграмм и сечений, когда $R = 2$ и $R_1 = 1$:

БОЛЕЕ ПРАВИЛЬНАЯ ФОРМУЛИРОВКА ТЕОРЕМЫ РАЙНЗА , вытекающая из теоремы Палатника:

Фазовые составы областей, соприкасающихся вдоль линии на двумерном сечении фазовой диаграммы, отличаются на одну фазу, которая появляется или исчезает при пересечении линии.



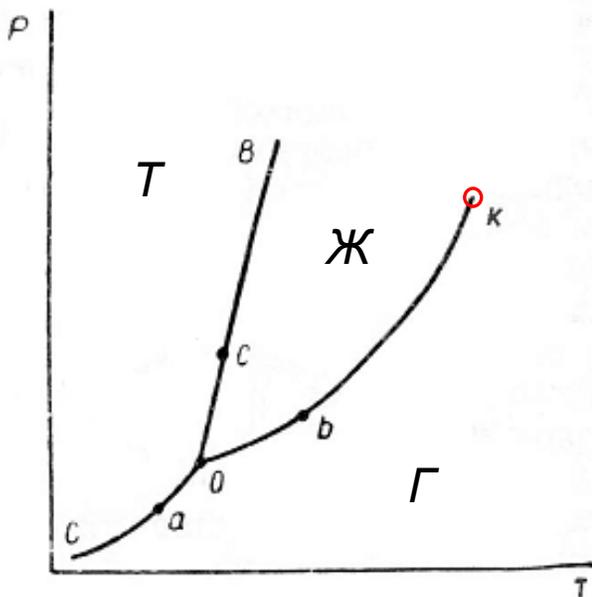
Тройная точка правилом Палатника (как и правилом Райнза) запрещена, хотя и является одним из главных элементов $T-P$ диаграмм однокомпонентных систем и $T-c$ диаграмм двухкомпонентных систем.



Несовместные условия

Это показывает, что, по крайней мере, для одной из трех пересекающихся граничных линий не выполняется условие Палатника

$$m_1^{(-)} = m_2^{(-)} = \dots = m_{D-}^{(-)} = m_1^{(+)} = m_2^{(+)} = \dots = m_{D+}^{(+)} = 0$$

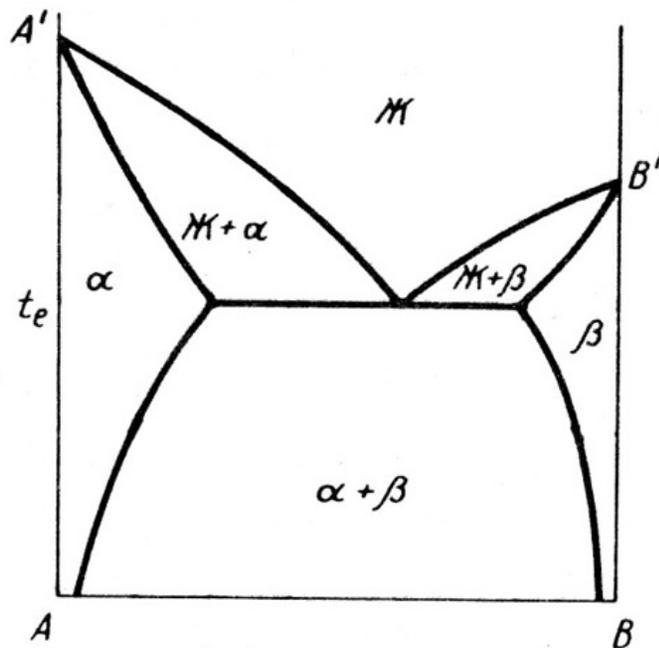


На всех граничных линиях T - P диаграммы однокомпонентной системы массы фаз не определены.

В бинарных системах массы фаз не определены, например, на эвтектической горизонтали и зависят от количества тепла, закачанного в систему.

В этих случаях не может выполняться условие:

$$m_1^{(-)} = m_2^{(-)} = \dots = m_{D-}^{(-)} = m_1^{(+)} = m_2^{(+)} = \dots = m_{D+}^{(+)} = 0$$



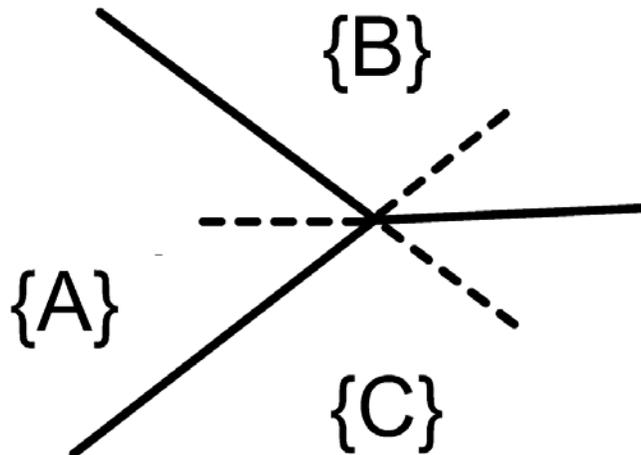
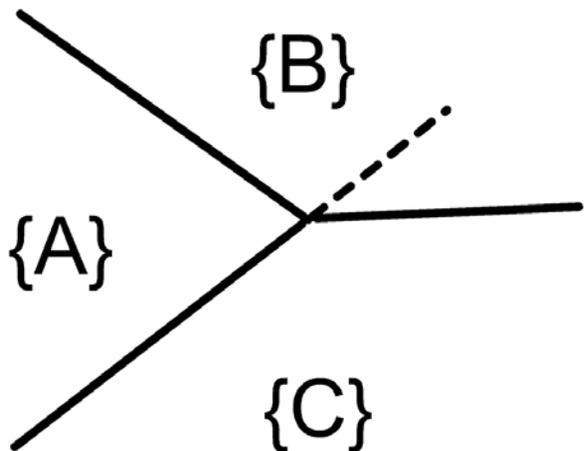
Расширенное правило стыка трех граничных линий :

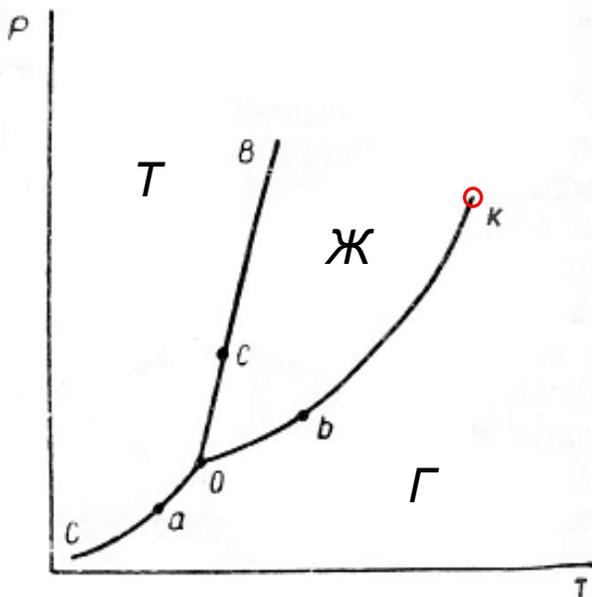
Пусть на двумерной диаграмме фазовых равновесий или на двумерном сечении диаграммы имеется точка стыка трех граничных линий.

Если граница между двумя фазовыми областями допускает метастабильное продолжение за точку пересечения с границами третьей области, то это продолжение обязано лежать между границами третьей области.

Если метастабильные продолжения допустимы для двух границ, то продолжение каждой из трех границ должно лежать между двумя другими границами.

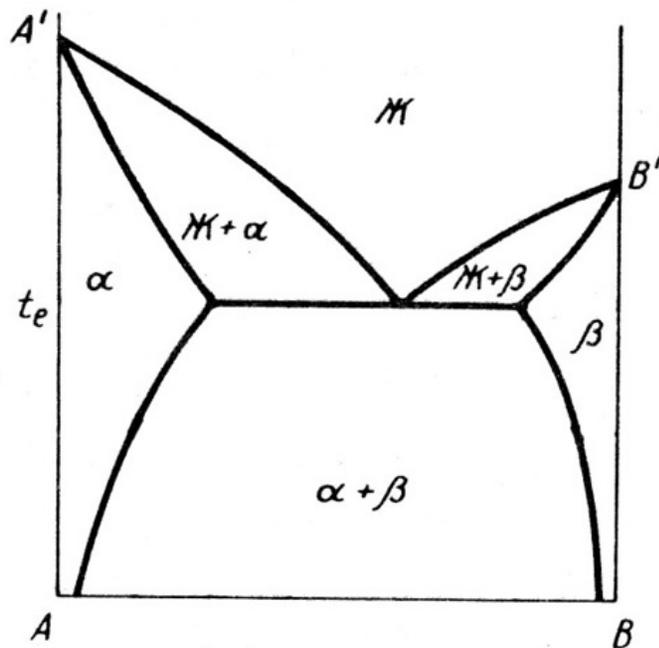
V.E. Antonov, I.A. Sholin, *J. Alloys Compd.* 645 (2015) S160.

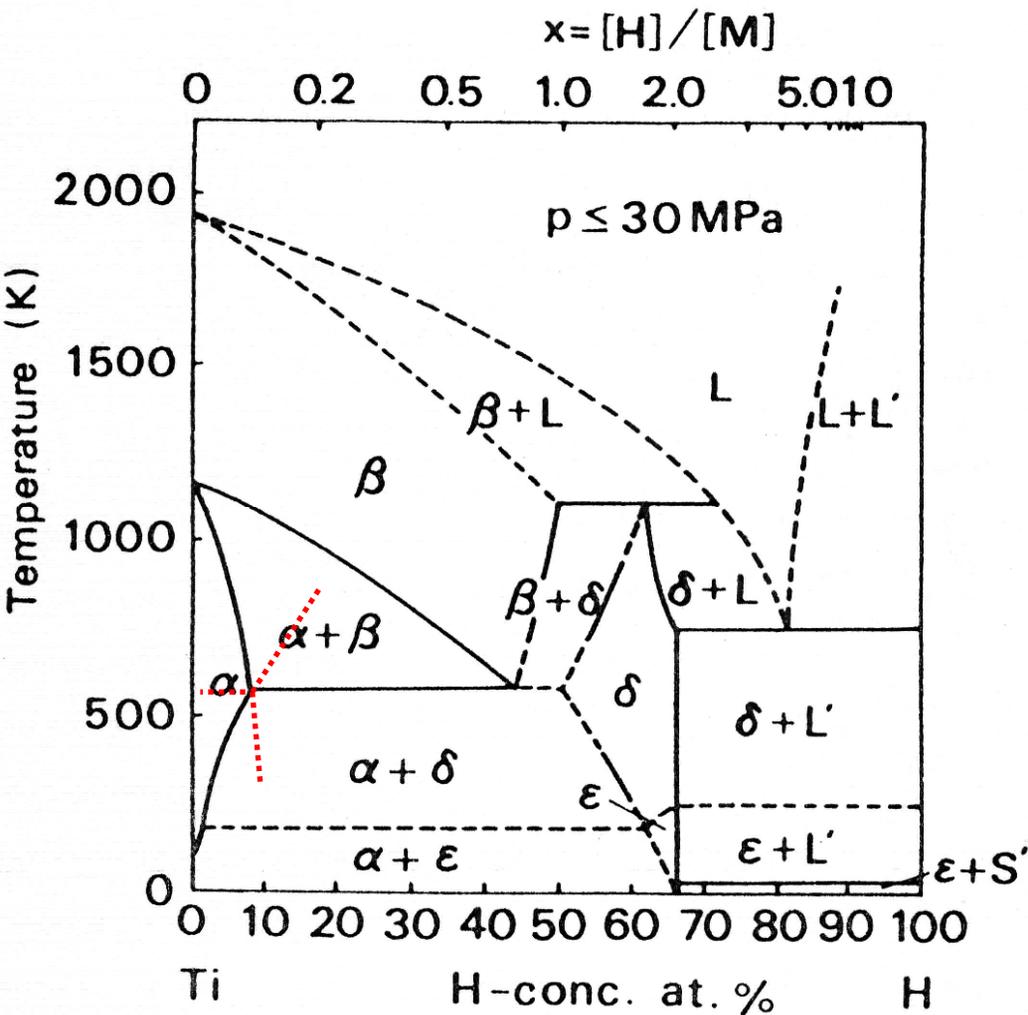




Все три линии имеют метастабильное продолжение за точку стыка только на T - P диаграммах однокомпонентных систем.

В T - c диаграммах бинарных систем нельзя продолжить горизонталь любого инвариантного равновесия ($f = 0$), так как ее концы закреплены на составах фаз, не допускающих изменения.





Точка стыка областей $\{\alpha\}$, $\{\alpha+\beta\}$ and $\{\alpha+\delta\}$. Если фаза β не образуется, то α и δ могут существовать в области $\{\alpha+\beta\}$. Граница $\{\alpha\}/\{\alpha+\beta\}$ имеет продолжение за точку стыка и, согласно расширенному правилу, обязана лежать в области $\{\alpha+\beta\}$.

Аналогично, отсутствие фазы δ позволяет продолжить границу $\{\alpha\}/\{\alpha+\beta\}$ в область $\{\alpha+\delta\}$.

Граница $\{\alpha+\beta\}/\{\alpha+\delta\}$ не имеет метастабильного продолжения, но ее формальное продолжение обязано лежать в области $\{\alpha\}$.

Диаграммы двухкомпонентных систем

Для определения **однофазного состояния** двухкомпонентной системы (например, сплава металлов А и В) нужны три величины. Например, это могут быть P , T и концентрация c_A компонента А ($c_A + c_B = 1$). Такое состояние изобразится точкой в трёхмерном пространстве P, T, c_A .

Условием равновесия **двух фаз** будет:

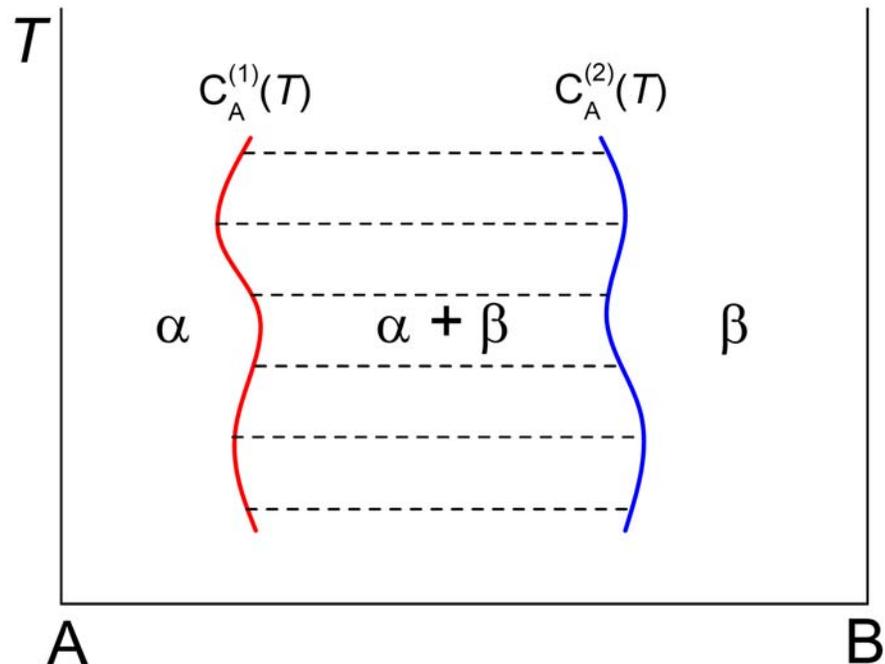
$$\begin{cases} \mu_A^{(1)}(P, T, c_A^{(1)}) = \mu_A^{(2)}(P, T, c_A^{(2)}) \\ \mu_B^{(1)}(P, T, c_B^{(1)}) = \mu_B^{(2)}(P, T, c_B^{(2)}) \end{cases}$$

$$c_B^{(1)} = 1 - c_A^{(1)}; c_B^{(2)} = 1 - c_A^{(2)}$$

$$\begin{cases} \mu_A^{(1)}(P, T, c_A^{(1)}) = \mu_A^{(2)}(P, T, c_A^{(2)}) \\ \mu_B^{(1)}(P, T, 1 - c_A^{(1)}) = \mu_B^{(2)}(P, T, 1 - c_A^{(2)}) \end{cases}$$

При заданном P разным значениям T будут соответствовать, вообще говоря, разные пары значений $c_A^{(1)}$ и $c_A^{(2)}$, т.е., на диаграмме температура – состав мы получим две разные кривые $c_A^{(1)}(T)$ и $c_A^{(2)}(T)$.

На диаграмме T - c_A можно нанести однофазные области и области двухфазного равновесия – такие диаграммы называются диаграммами состояния.



Правило общей касательной

Пусть бинарный сплав А-В находится при постоянных T и P и содержит N атомов;

$$N = N_A + N_B; \quad c_A = \frac{N_A}{N}; \quad c_A + c_B = 1;$$

$$N^{(1)} = N_A^{(1)} + N_B^{(1)}; \quad c_A^{(1)} = \frac{N_A^{(1)}}{N^{(1)}}; \quad c_A^{(1)} + c_B^{(1)} = 1$$

и так далее.

Пусть потенциал первой фазы, взятой в количестве N атомов, есть $G^{(1)}(c_A^{(1)})$. На один атом первой фазы это даст $\frac{1}{N} G^{(1)}(c_A^{(1)})$.

Потенциал двухфазного сплава будет:

$$G = \frac{N^{(1)}}{N} G^{(1)}(c_A^{(1)}) + \frac{N^{(2)}}{N} G^{(2)}(c_A^{(2)})$$

$$G = \frac{N_A^{(1)} + N_B^{(1)}}{N} G^{(1)} \left(\frac{N_A^{(1)}}{N_A^{(1)} + N_B^{(1)}} \right) + \frac{N - N_A^{(1)} - N_B^{(1)}}{N} G^{(1)} \left(\frac{N_A - N_A^{(1)}}{N_A - N_A^{(1)} - N_B^{(1)}} \right)$$

Это функция двух переменных, $N_A^{(1)}$ и $N_B^{(1)}$. В равновесии G

имеет минимум, и должны выполняться условия

$$\partial G / \partial N_A^{(1)} = 0 \quad \text{и} \quad \partial G / \partial N_B^{(1)} = 0.$$

Дифференцируя и вводя обозначения $dG(x) / dx = \dot{G}$;

$$\Delta G = G^{(2)}(c_A^{(2)}) - G^{(1)}(c_A^{(1)}) \quad \text{и} \quad \Delta c_A = c_A^{(2)} - c_A^{(1)},$$

получаем:

$$\begin{cases} \Delta G - c_B^{(1)} \dot{G}^{(1)}(c_A^{(1)}) + c_B^{(2)} \dot{G}^{(2)}(c_A^{(2)}) = 0 \\ \Delta G + c_A^{(1)} \dot{G}^{(1)}(c_A^{(1)}) - c_A^{(2)} \dot{G}^{(2)}(c_A^{(2)}) = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta G - c_B^{(1)} \dot{G}^{(1)}(c_A^{(1)}) + c_B^{(2)} \dot{G}^{(2)}(c_A^{(2)}) = 0 \\ \Delta G + c_A^{(1)} \dot{G}^{(1)}(c_A^{(1)}) - c_A^{(2)} \dot{G}^{(2)}(c_A^{(2)}) = 0 \end{cases}$$

$$\left[c_A^{(1)} + c_B^{(1)} \right] \dot{G}^{(1)}(c_A^{(1)}) - \left[c_A^{(2)} + c_B^{(2)} \right] \dot{G}^{(2)}(c_A^{(2)}) = 0$$

Окончательно получаем:

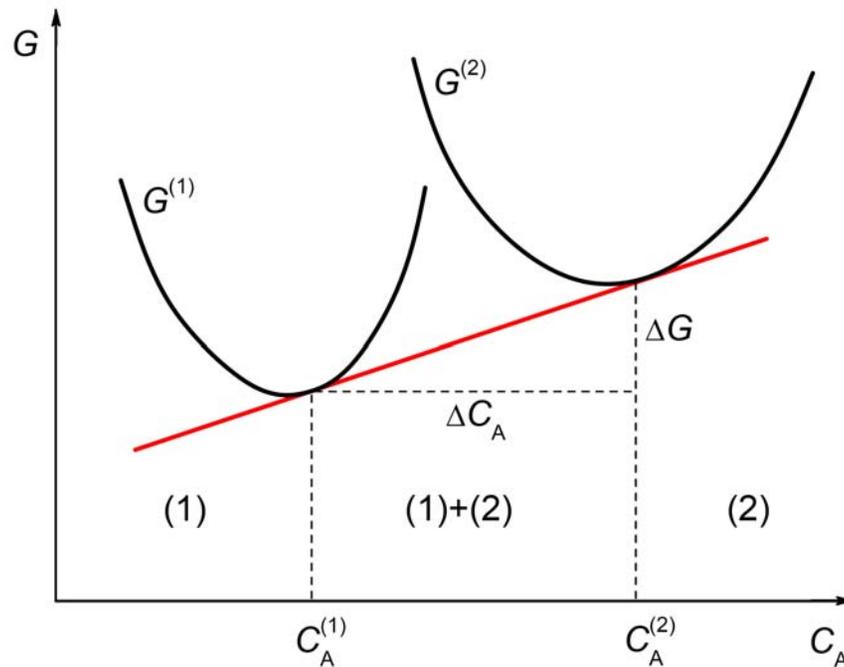
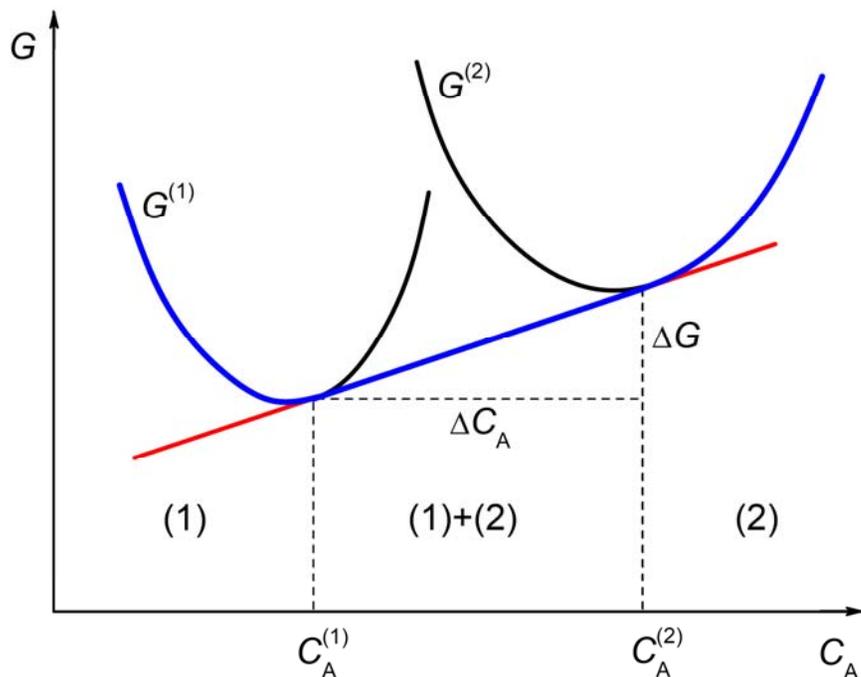
$$\begin{cases} \dot{G}^{(1)}(c_A^{(1)}) = \dot{G}^{(2)}(c_A^{(2)}) \\ \dot{G}^{(1)}(c_A^{(1)}) = \frac{\Delta G}{\Delta c_A} \end{cases}$$

Правило общей касательной:

$$\begin{cases} \dot{G}^{(1)}(c_A^{(1)}) = \dot{G}^{(2)}(c_A^{(2)}) \\ \dot{G}^{(1)}(c_A^{(1)}) = \frac{\Delta G}{\Delta c_A} \end{cases}$$

$$\Delta G = G^{(2)}(c_A^{(2)}) - G^{(1)}(c_A^{(1)})$$

$$\Delta c_A = c_A^{(2)} - c_A^{(1)},$$



Точки касания не в минимумах $G^{(1)}$ и $G^{(2)}$.

Синяя кривая – минимум энергии Гиббса системы.

Рассмотрим случай А и В с одинаковыми структурами в твердом состоянии. В принципе, симметрия не запрещает им образовывать непрерывный ряд твёрдых растворов.

$G_{p-ra} = c_A G_A + c_B G_B + \Delta G_{см}$, где $\Delta G_{см}$ – энергия смешения.

Знак $\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см}$ определяет выгодность ($\Delta G_{см} < 0$) или невыгодность ($\Delta G_{см} > 0$) образования твёрдого раствора из компонентов.

Член $-T\Delta S_{см}$ всегда отрицателен (идём к беспорядку).

Если $\Delta H_{см} < 0$, то $\Delta G_{см} < 0 \Rightarrow$ непрерывный твёрдый раствор.

Кривая $G_{p-ra}(c_A)$ выгнута вниз.

Пусть у нас $T > T_{пл}^A > T_{пл}^B$. Для этой температуры кривая $G_{жс}(c_A)$ жидкости расположена ниже кривой $G_{тв}(c_A)$ твердой фазы при всех концентрациях компонента А.

При $T = T_{пл}^A$ кривые совпадают, когда $c_A = 1$, поскольку однокомпонентное вещество плавится в точке (по правилу фаз Гиббса).

При $T_{пл}^A > T > T_{пл}^B$ кривые пересекаются, и если к ним можно провести общую касательную, то возникнет расслоение на фазы с концентрациями $c_{тв} \neq c_{ж}$.

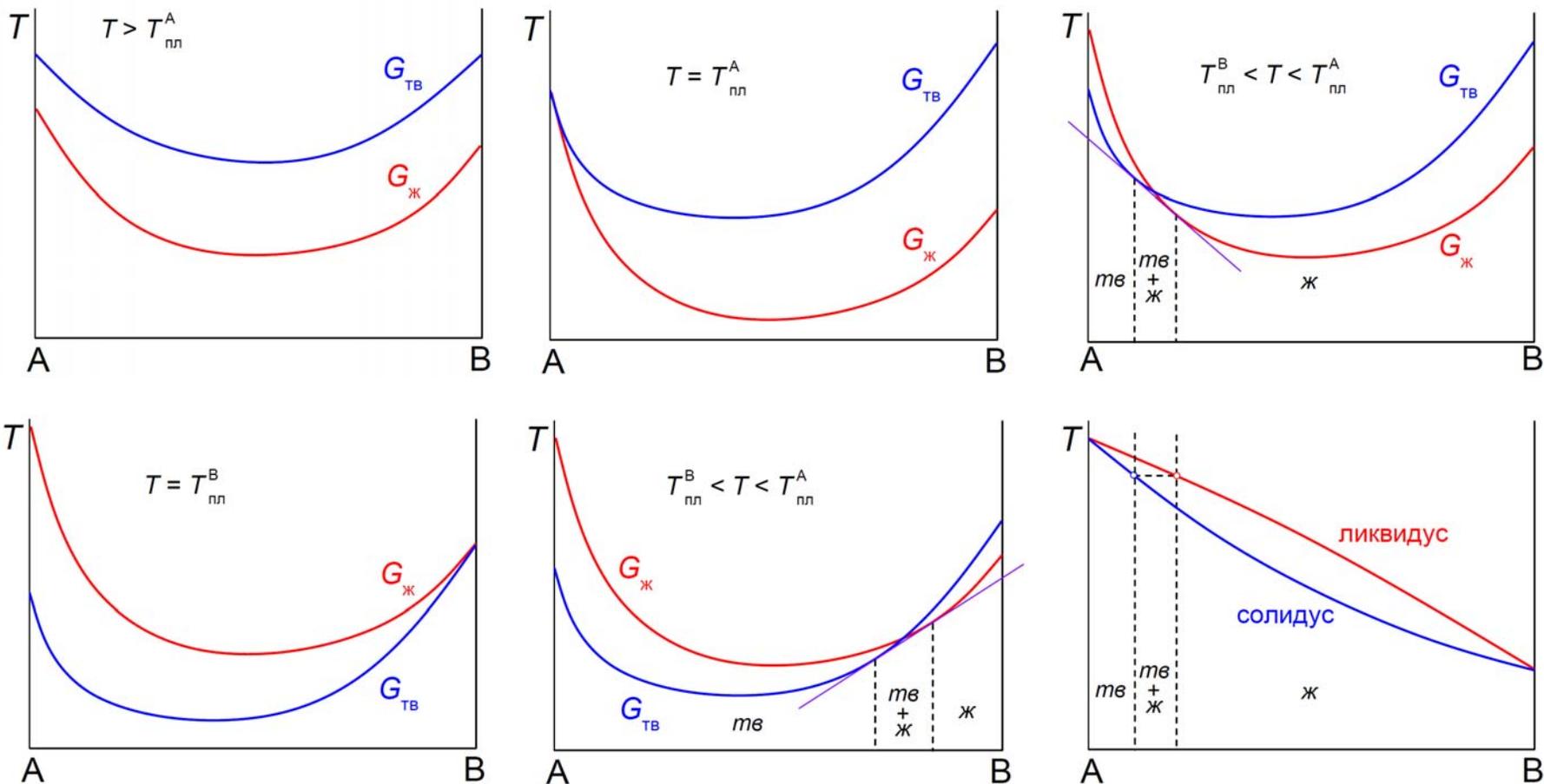


Диаграмма типа сигары.

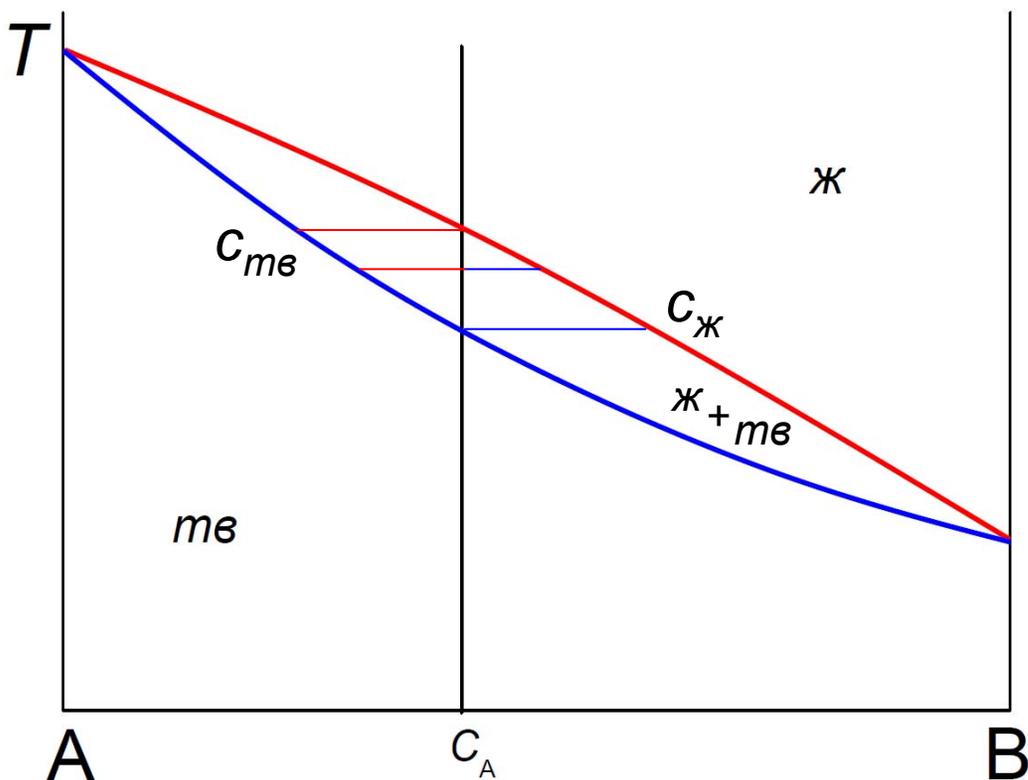
Ликвидус – это граница между областями жидких и кристаллических фаз, по одну сторону которой есть область с кристаллической фазой, а по другую – нет.

Солидус – это граница между областями жидких и кристаллических фаз, по одну сторону которой есть область с жидкой фазой, а по другую – нет.

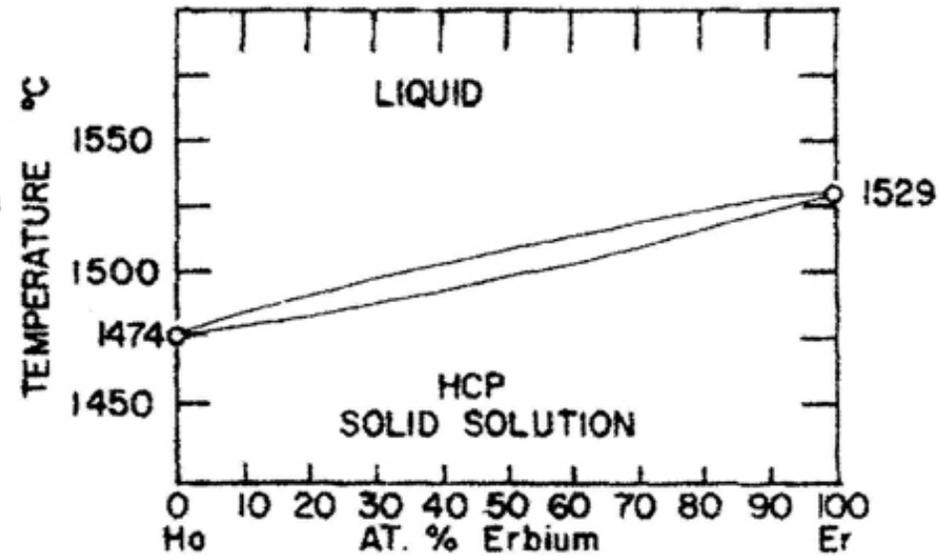
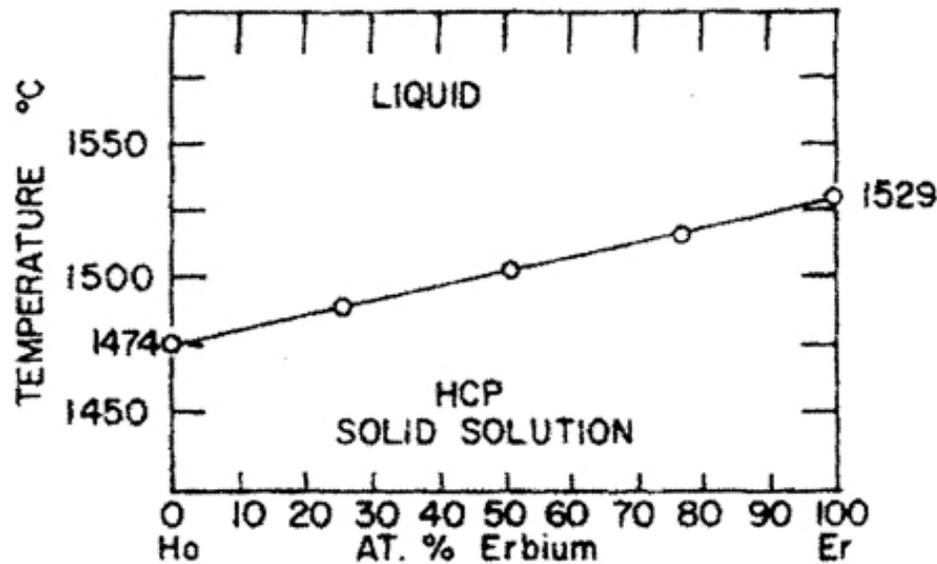
Пути кристаллизации

Правило рычага: Количества фаз обратно пропорциональны расстояниям от средней концентрации сплава до границ двухфазной области.

$$\frac{m_{тв}}{m_{ж}} = \frac{C_{ж} - C_A}{C_A - C_{тв}}$$



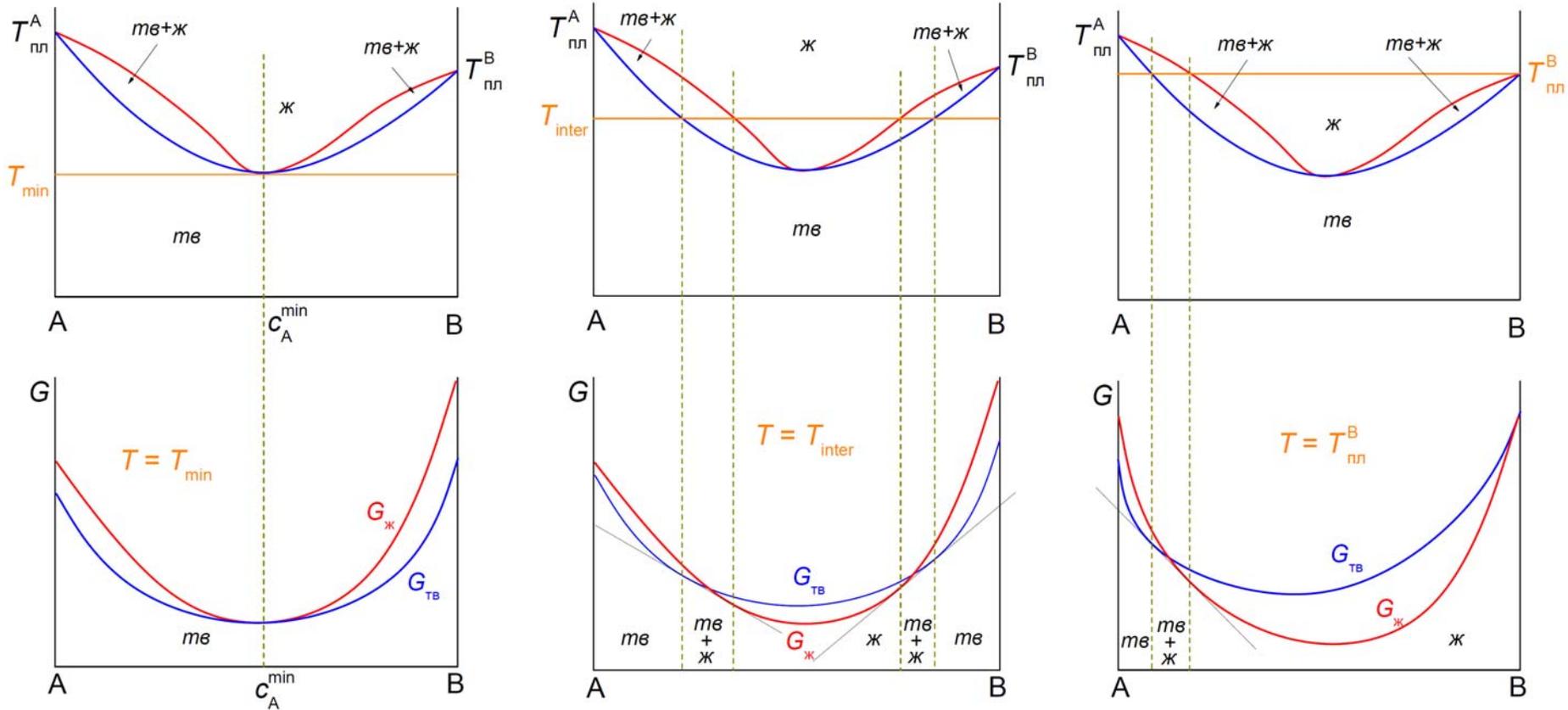
По мере охлаждения как твердая, так и жидкая фаза обогащаются компонентом В. Кристаллы всё время меняют состав — все, в том числе, выпавшие. Средний состав не изменяется



В экспериментальном исследовании [31], по-видимому, не придали значения уширению пиков на термограммах, отвечающих плавлению твердого раствора по сравнению с чистыми металлами.

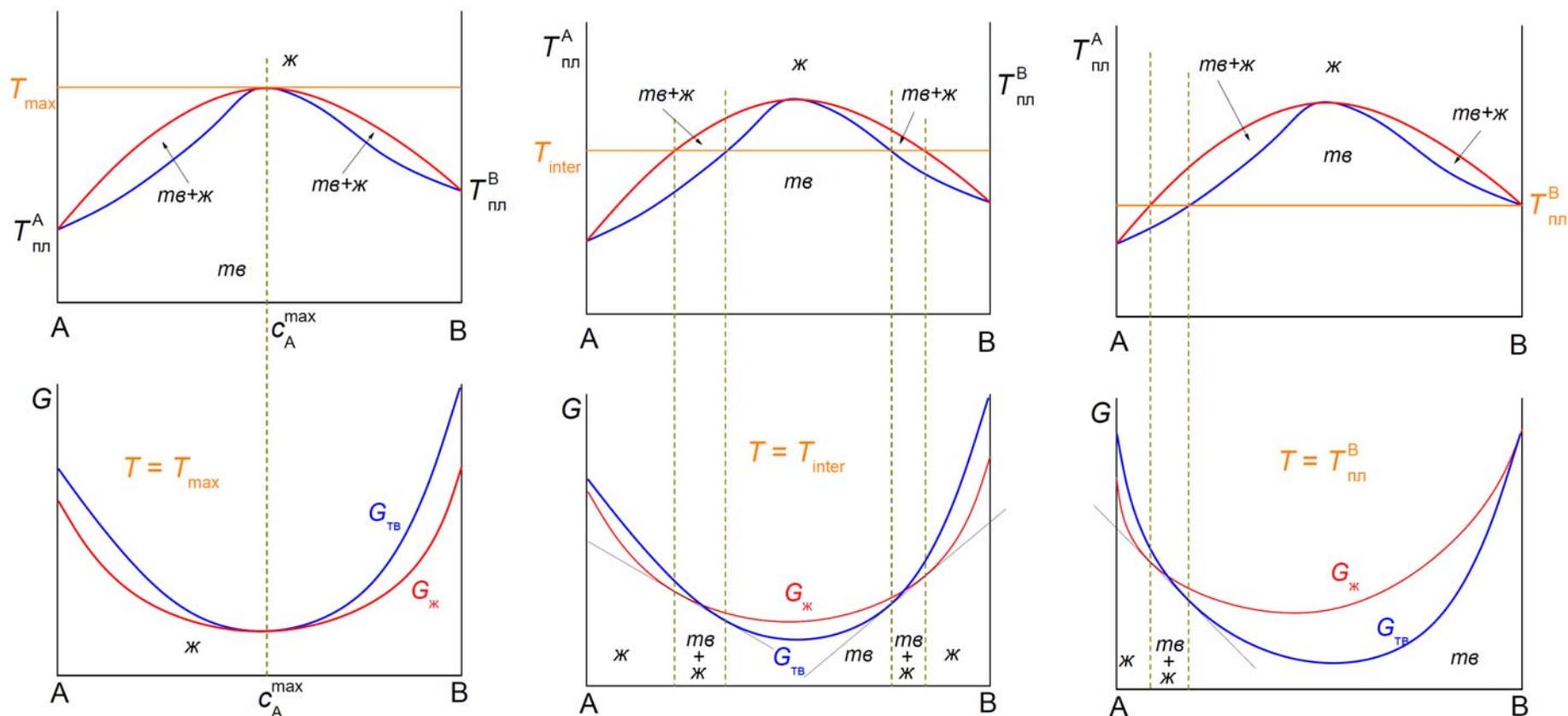
31. Spedding F.H., Sanden B., Beaudry B.J. The Er-Y, Tb-Er, Dy-Ho, Dy-Er and Ho-Er phase systems.// J. Less-Common Metals. 1973. V.31. P.1-13.

Система с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии. Диаграмма с минимумом на кривой плавления.



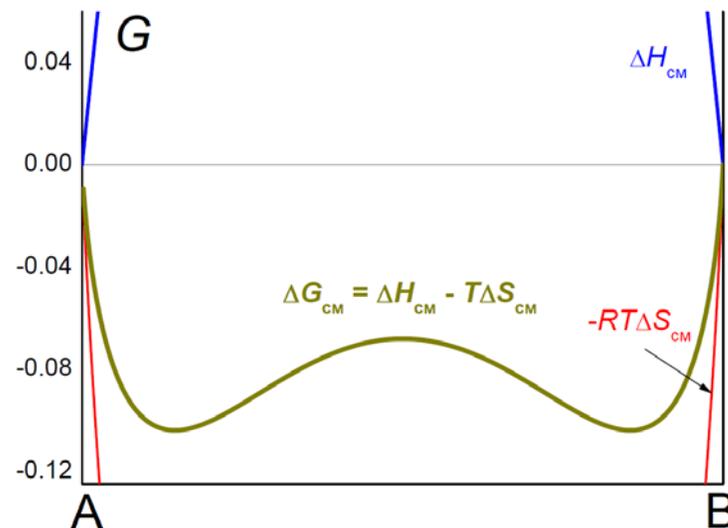
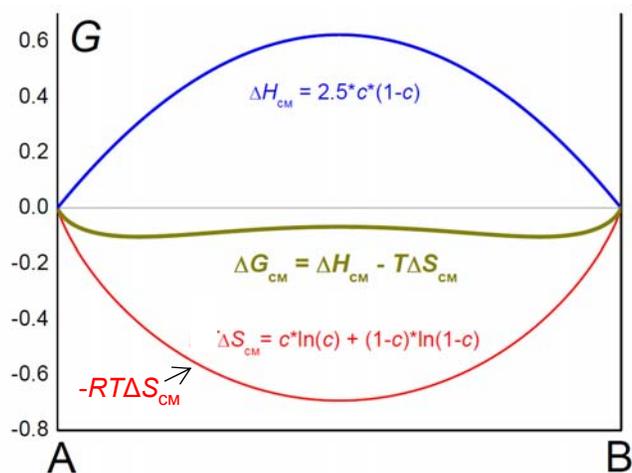
Минимум на кривой плавления возникает при касании кривых $G_{жс}(c_A)$ и $G_{тв}(c_A)$. Это может произойти, если кривизна зависимости $G_{жс}(c_A)$ больше, чем кривизна $G_{тв}(c_A)$.

Если кривизна зависимости $G_{ж}(c_A)$ меньше, чем кривизна $G_{тв}(c_A)$, то на кривой плавления может появиться максимум.



Точка, в которой смыкаются кривые ликвидуса и солидуса, называется точкой равных концентраций (имеются в виду равные концентрации компонентов в жидкой и твердой фазе).

Если $\Delta H_{cm} < 0$, то никаких превращений ниже солидуса не происходит. При $\Delta H_{cm} > 0$ возможно появление двух минимумов на зависимости $G_{mв}(c_A)$ и расслоение твердого раствора на фазы α_1 и α_2 разных концентраций, определяемых правилом общей касательной.



$$G_{p-pa} = c_A G_A(T, P_0) + (1 - c_A) G_B(T, P_0) + \Delta G_{cm}(T, P_0, c_A)$$

В минимумах

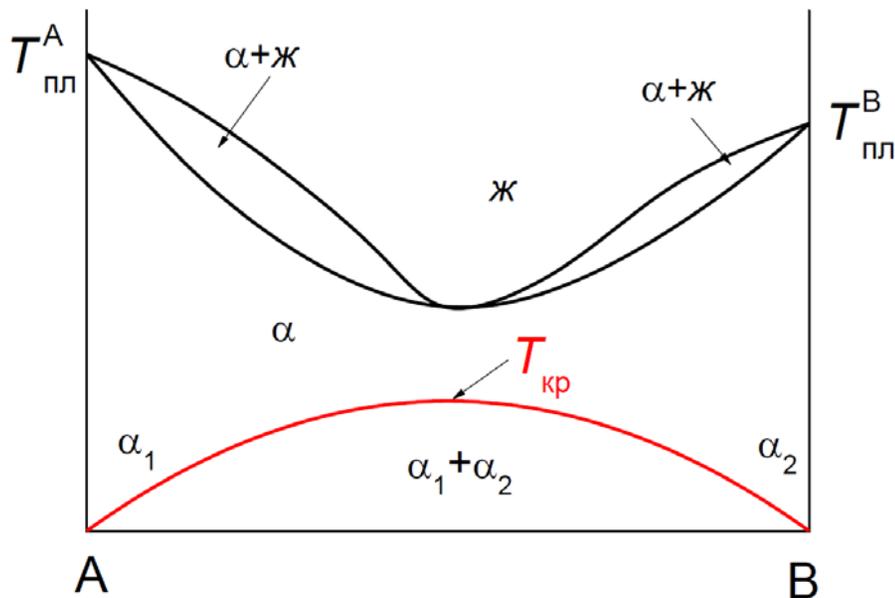
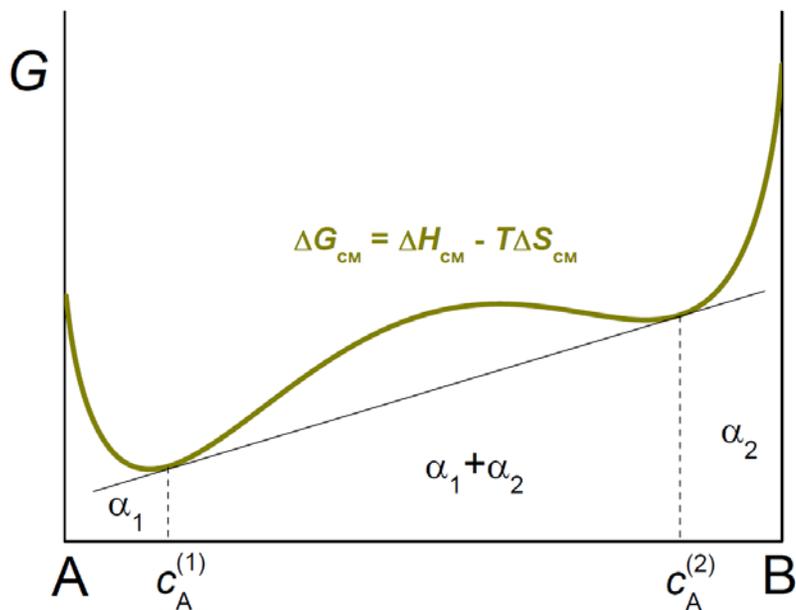
$$\frac{\partial G_{p-pa}}{\partial c_A} = [G_A(T, P_0) - G_B(T, P_0)] + \frac{\partial \Delta G_{cm}}{\partial c_A} = 0$$

⇒ наличие минимумов определяется ΔG_{cm} .

$$G_{p-pa} = c_A G_A(T, P_0) + (1 - c_A) G_B(T, P_0) + \Delta G_{cm}(T, P_0, c_A)$$

Ниже $T_{кр}$ – два минимума и две точки перегиба, а в $T_{кр}$ они совпадают.

При $T \rightarrow 0$ будет $\Delta G_{cm} = \Delta H_{cm} > 0$, и произойдёт расслоение на чистые компоненты \Rightarrow имеем купол с критической точкой.

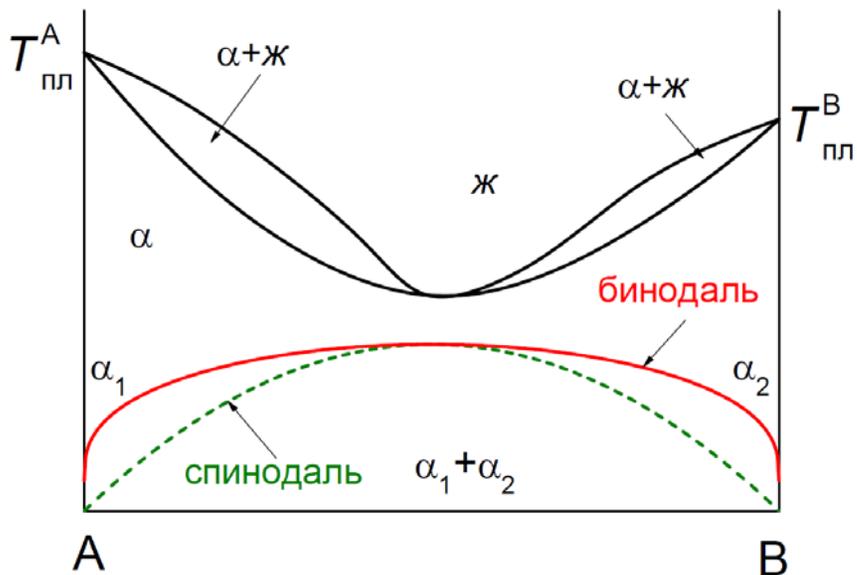


Критическая температура может быть оценена в приближении регулярных растворов.

$$\Delta H_{см} = c_A c_B U; \quad \Delta S_{см} = -R(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)$$

$$\Delta G_{см} = U c_A (1 - c_A) + RT[c_A \ln c_A + (1 - c_A) \ln(1 - c_A)].$$

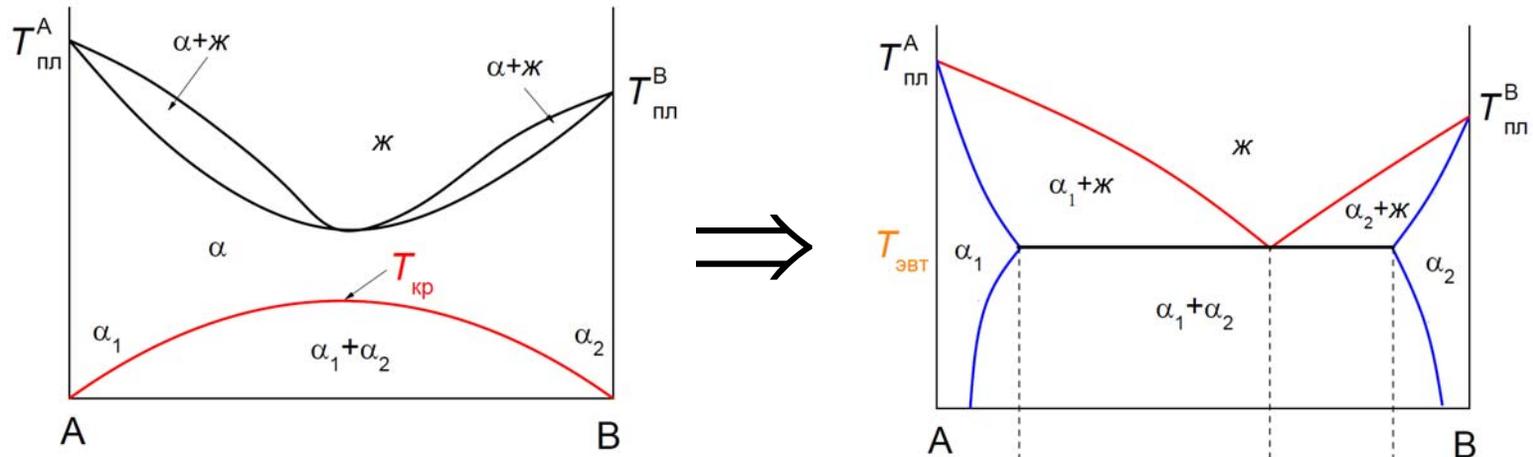
$\Delta S_{см} = \text{const}$ - приемлемое приближение только для умеренных и высоких температур.



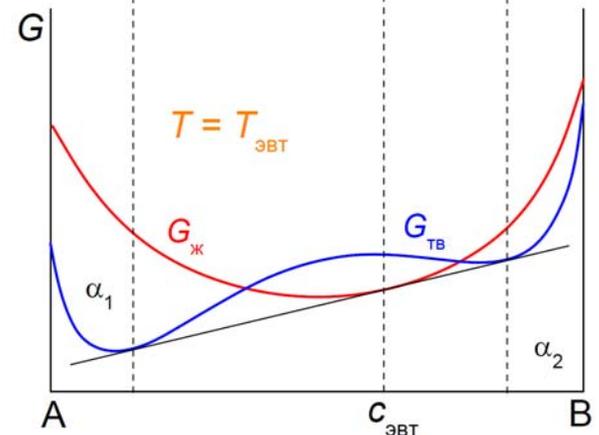
Зато модель позволяет рассчитать кривую спинодали (полной потери термодинамической устойчивости твердого раствора) и получить простое и разумное выражение для $T_{кр} = U/2R$.

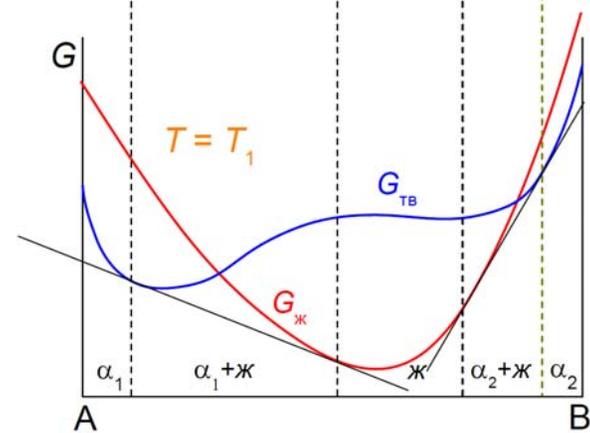
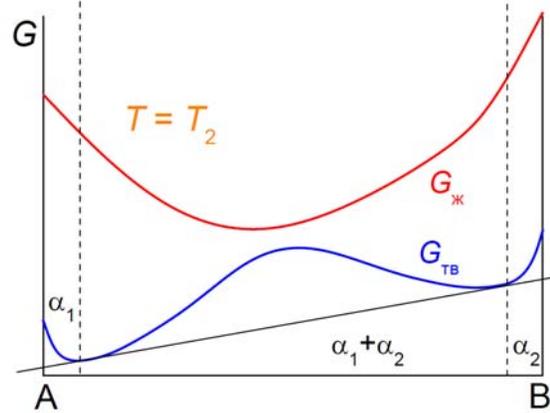
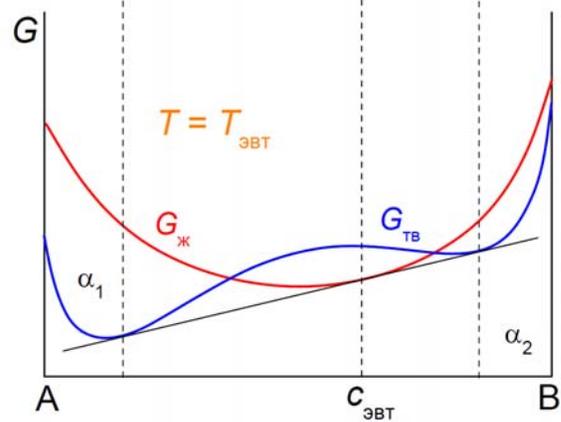
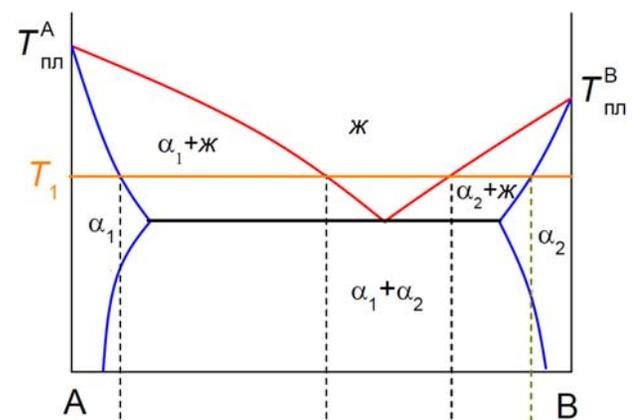
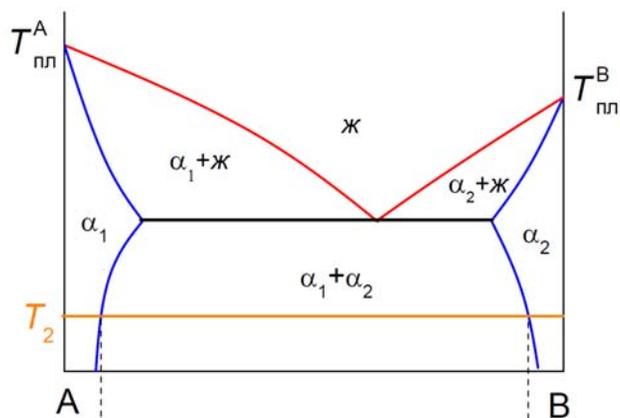
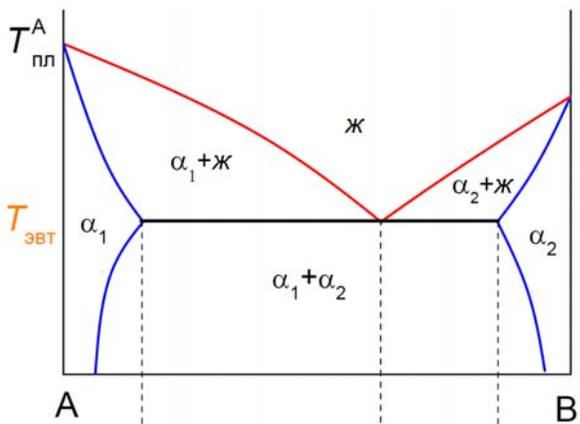
$U > 0$ - отталкивание атомов.

Кривая плавления с минимумом может наложиться на купол распада. Один из вариантов – появление диаграммы типа эвтектической (по-гречески, “тектика” – плавление, плавящийся; “эвтектика” – хорошо, легко плавящийся).

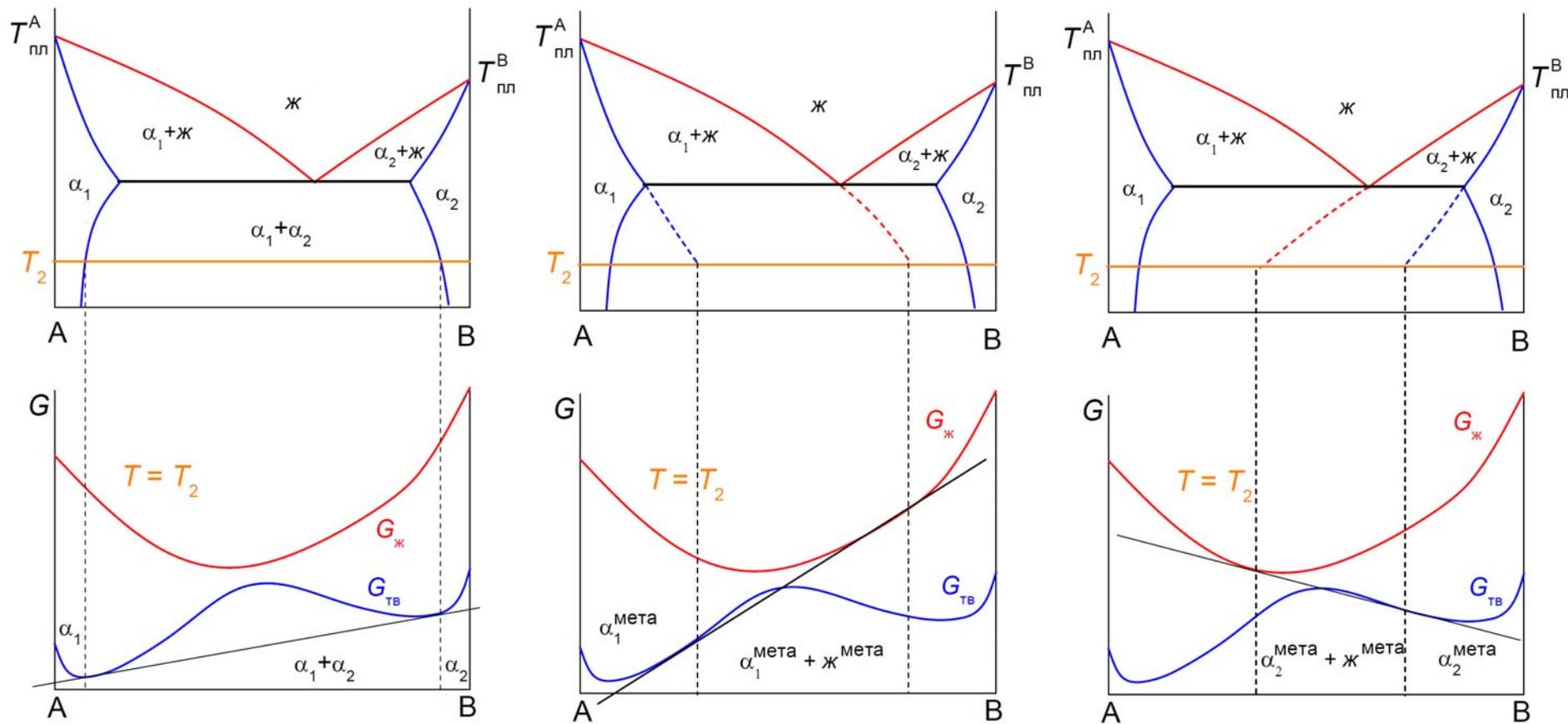


По правилу фаз Гиббса, при $P = \text{const}$ три фазы могут находиться в равновесии только при одном значении температуры, поскольку $f = n - p + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$. Должно также выполняться правило тройных стыков.



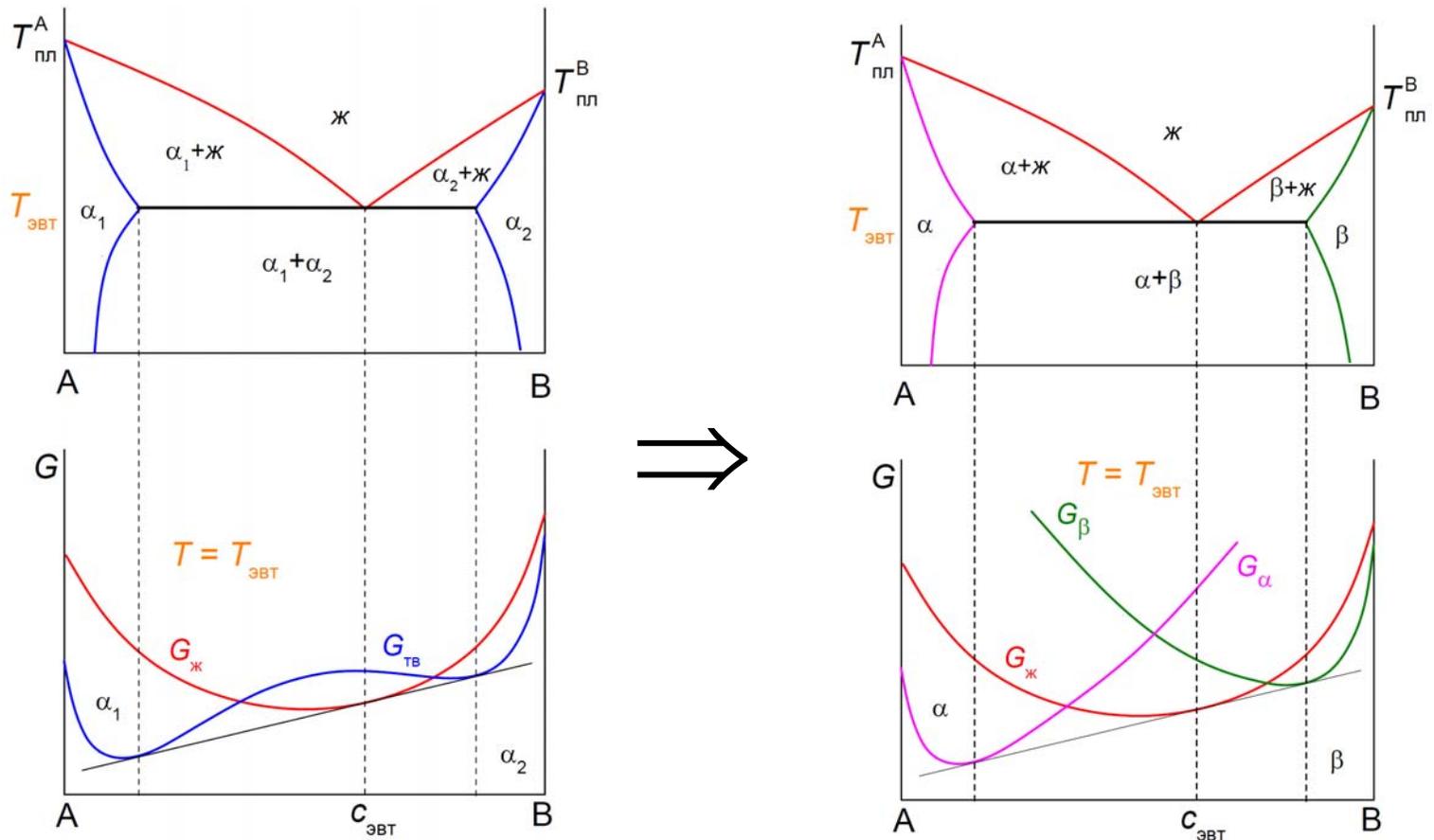


Метастабильные равновесия также подчиняются правилу общей касательной.



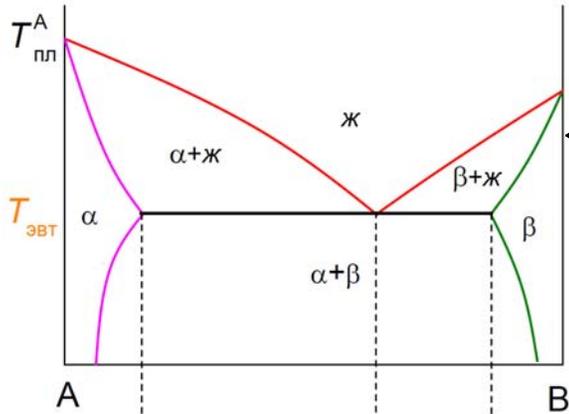
Если при охлаждении не образуется фаза α_2 , то расширится область (метастабильной) устойчивости твердых растворов α_1 . Если избежать образования фазы α_1 , то получатся пересыщенные растворы α_2 .

Чтобы описать эвтектическую диаграмму с твердыми растворами, у которых разные кристаллические структуры, достаточно разорвать кривую $G_{ТВ}(c_A)$.



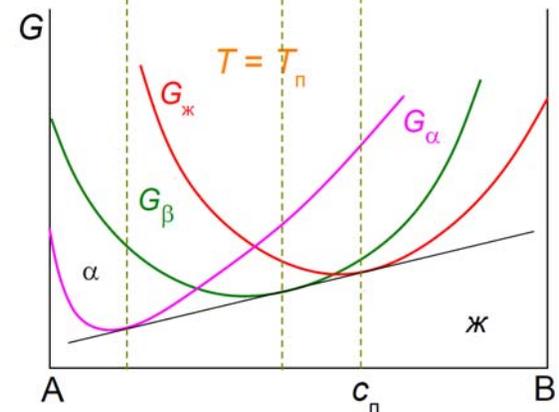
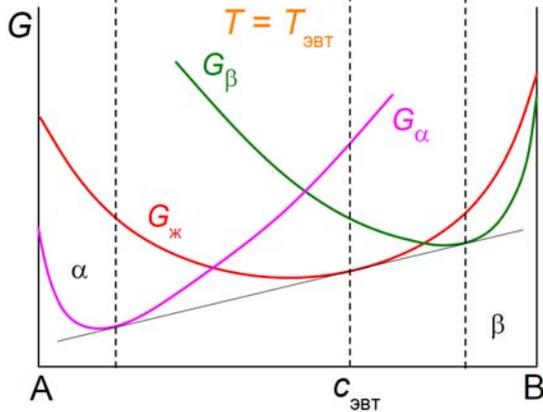
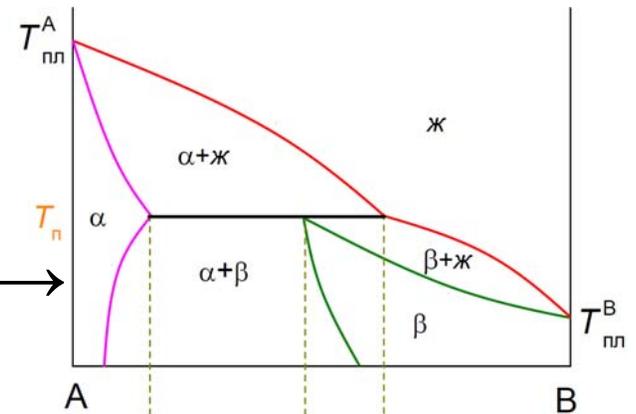
Эвтектическая диаграмма получается, если минимум на кривой энергии Гиббса для жидкости расположен между минимумами на кривых для кристаллических фаз.

Часто случается, однако, что минимум на кривой энергии Гиббса для жидкости сильно смещён в сторону одного из компонентов, и тогда может получиться перитектическая диаграмма.



$$\leftarrow ж = \alpha + \beta$$

$$ж + \alpha = \beta \rightarrow$$



Часто случается, однако, что минимум на кривой энергии Гиббса для жидкости сильно смещён в сторону одного из компонентов, и тогда может получиться перитектическая диаграмма.

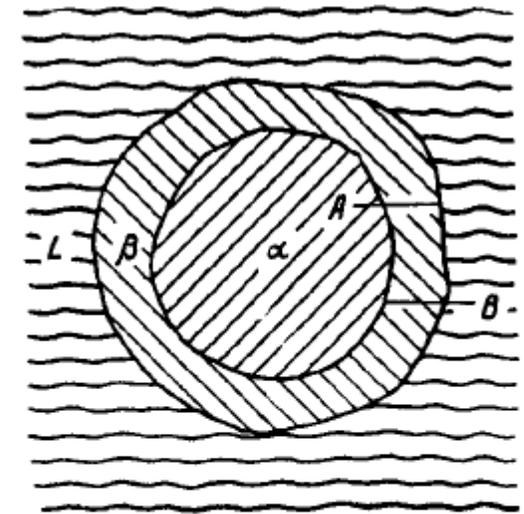
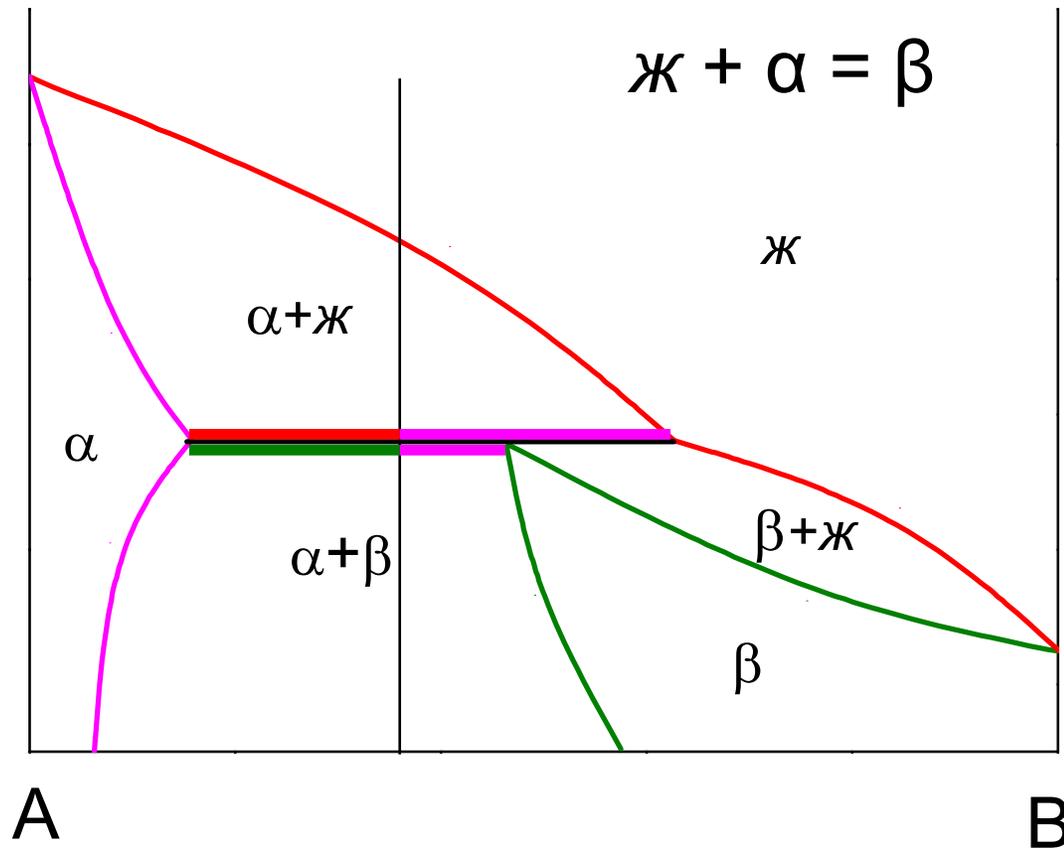
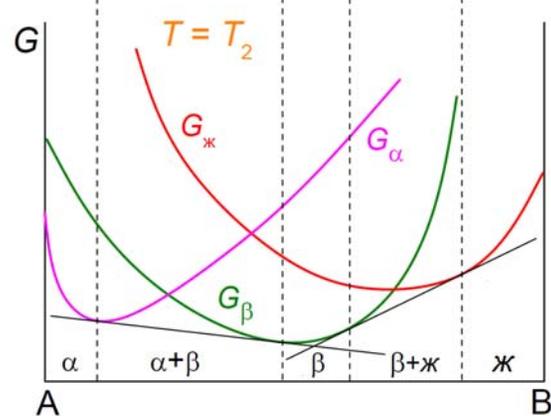
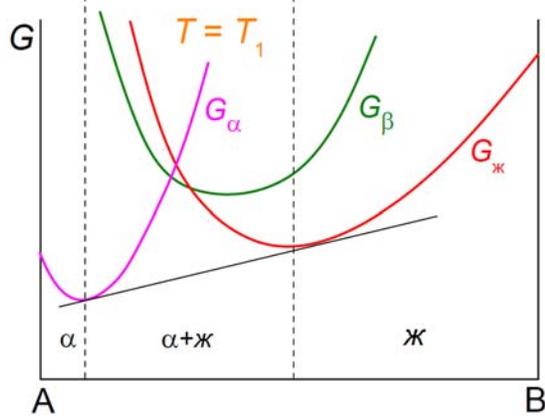
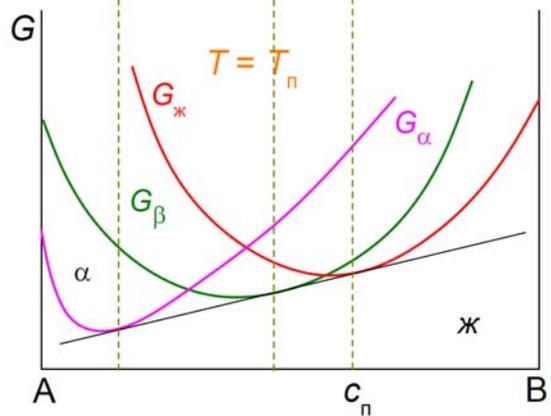
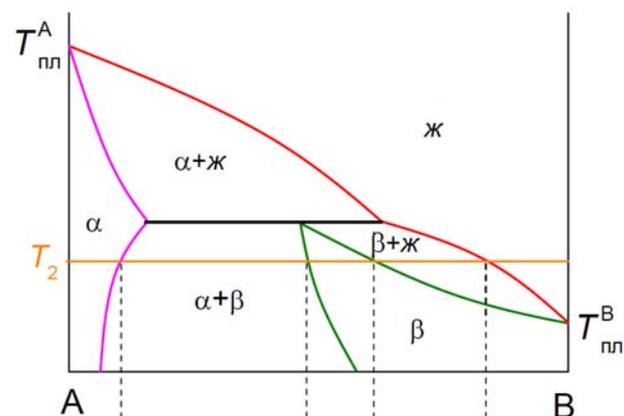
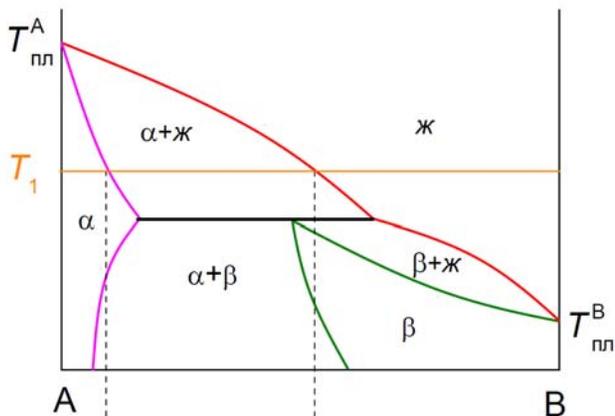
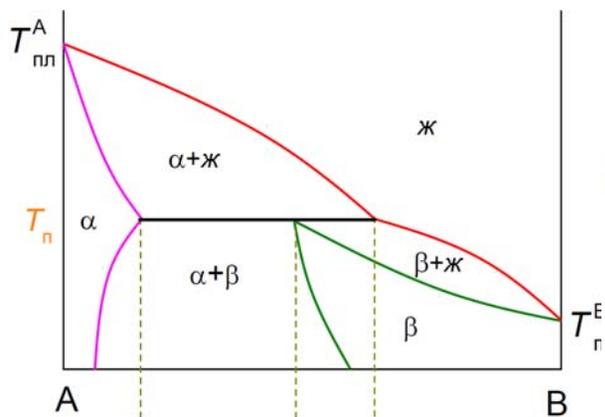
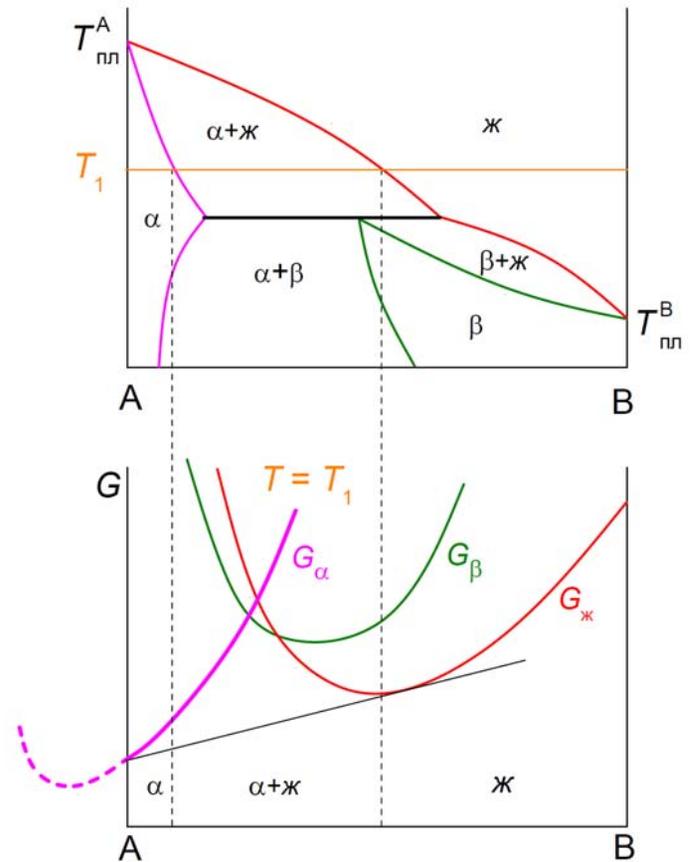
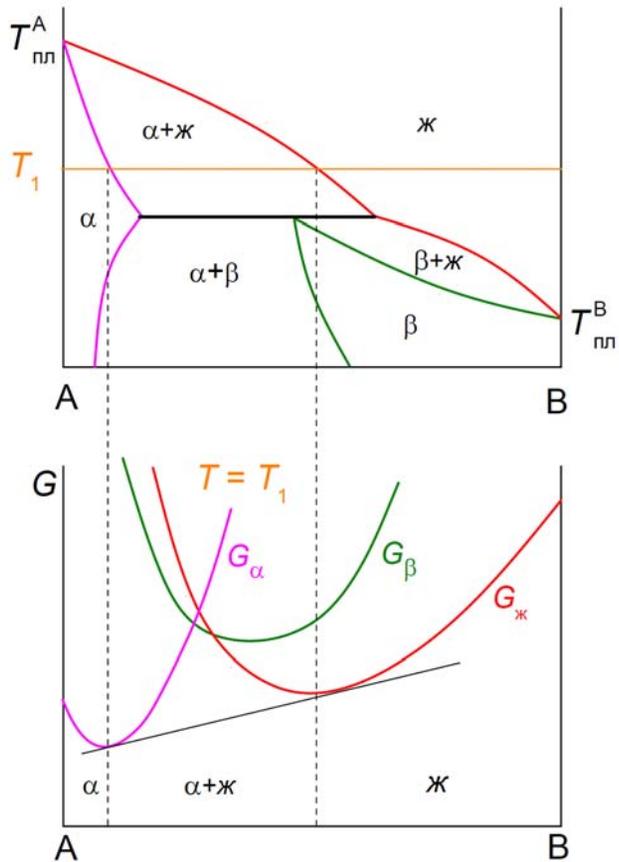


Рис. 71. Схема перитектической реакции между первичной α -фазой и жидкостью L с образованием оболочки β -фазы. Реакция развивается благодаря диффузии атомов A наружу, а атомов B — внутрь, сквозь оболочку

“Пери” — от греческого “вокруг” — из-за выпадения кристаллов фазы β вокруг кристаллов первичной фазы α .



Возникает вопрос – всегда ли можно провести касательную к кривой энергии Гиббса раствора вблизи чистого вещества?

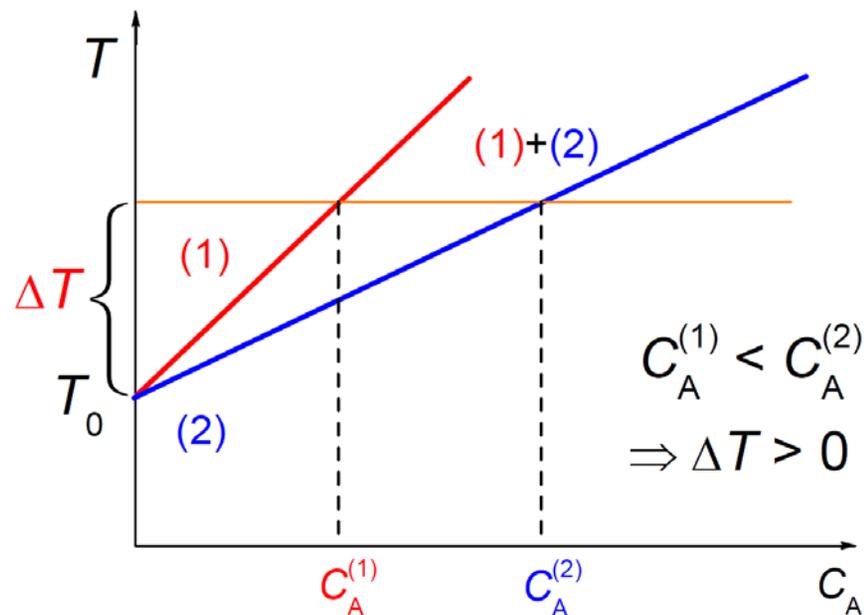
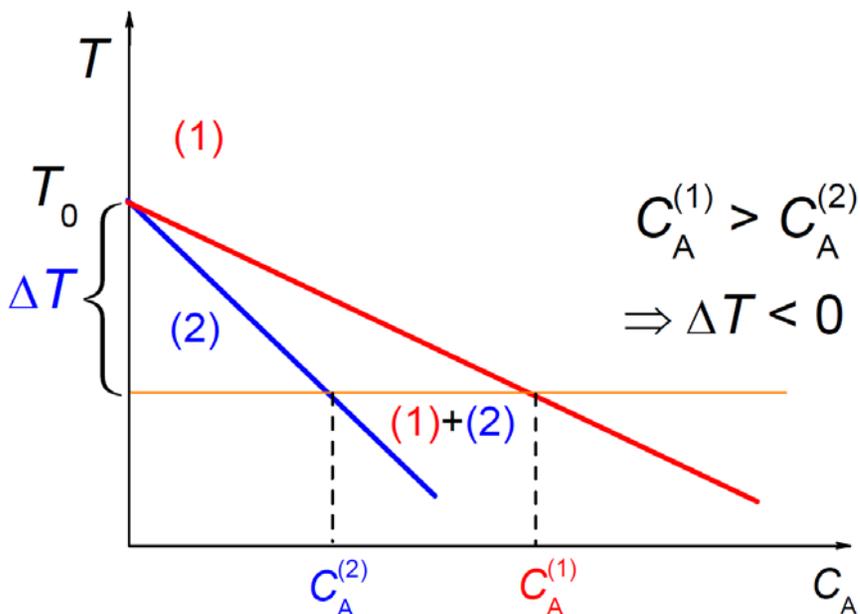


Оказывается – можно всегда (Ландау&Лифшиц), поскольку при малых концентрациях растворенного вещества его химпотенциал можно записать в виде $\mu' = kT \ln c + \psi(P, T)$.

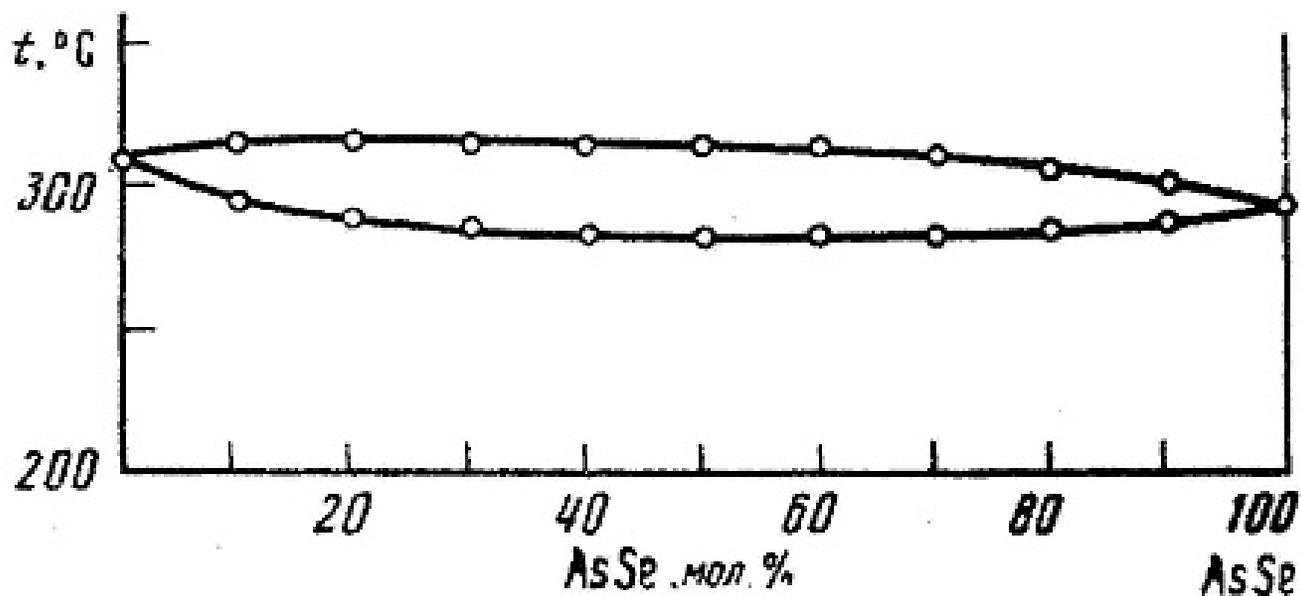
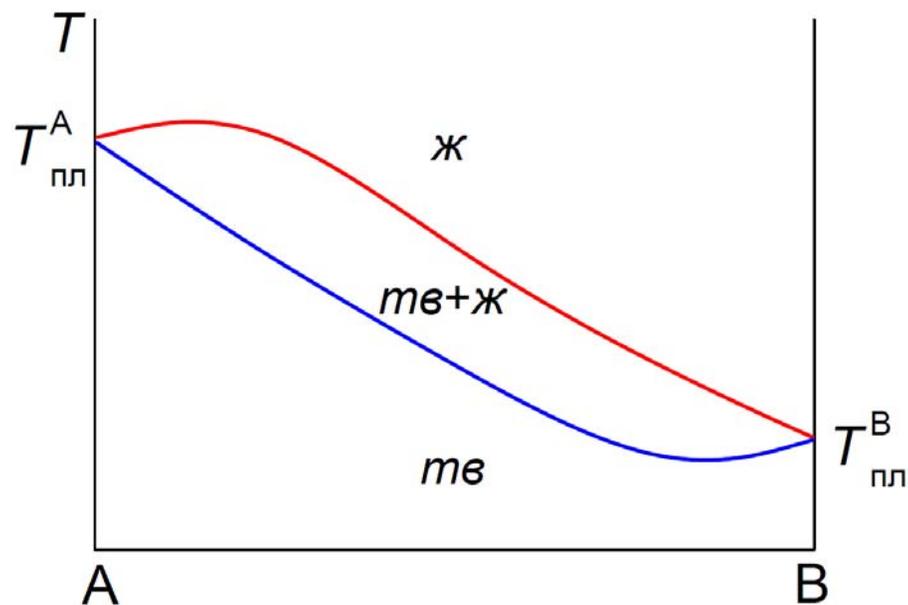
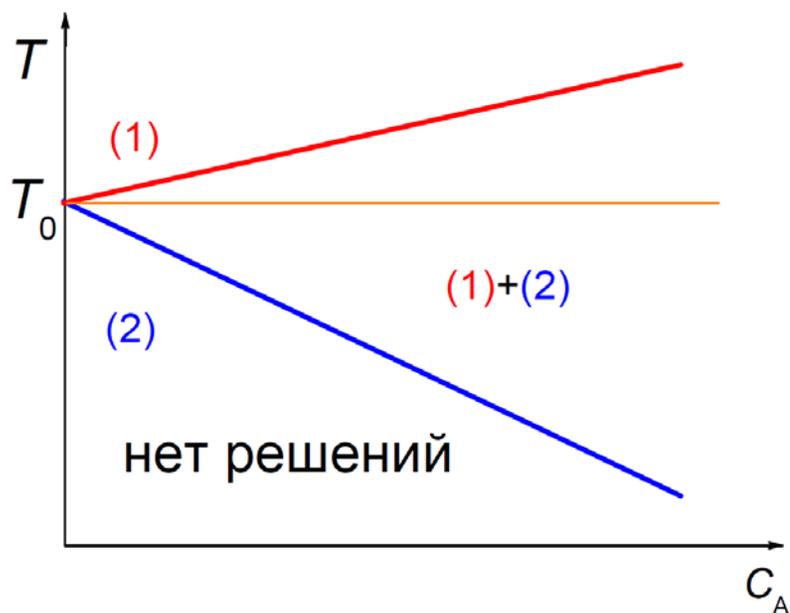
Равновесие двух растворов (1) и (2) с разными концентрациями c_1 и c_2 растворенного вещества наблюдается при $\mu'_1 = \mu'_2$.

$$kT \ln c_1 + \psi_1(P, T) = kT \ln c_2 + \psi_2(P, T) \Rightarrow \frac{c_1}{c_2} = \exp\left(\frac{\psi_2 - \psi_1}{kT}\right)$$

Поскольку $\exp(x) > 0$ при любом x , решение у этого уравнения имеется всегда.

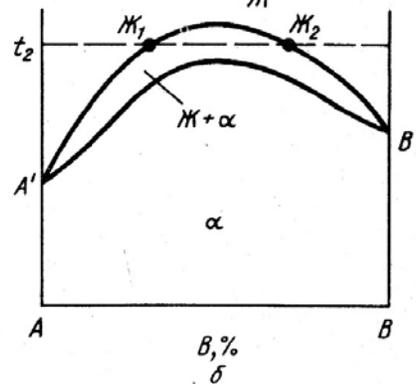
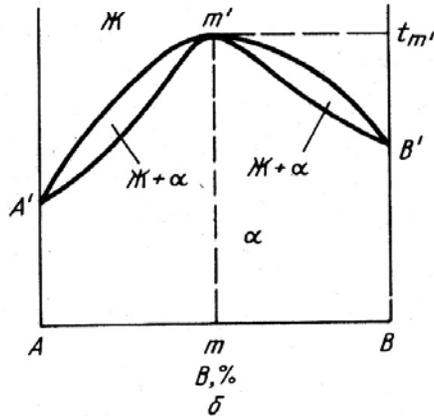
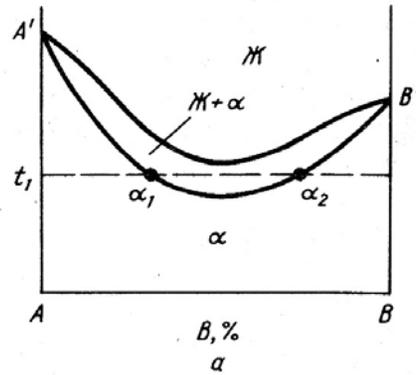
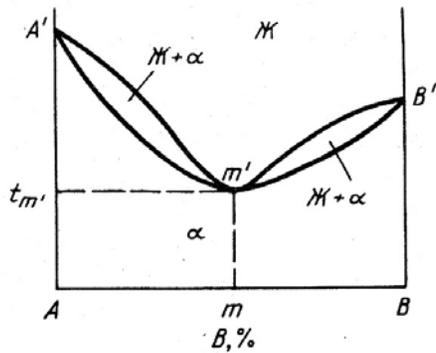


Невозможен вариант:



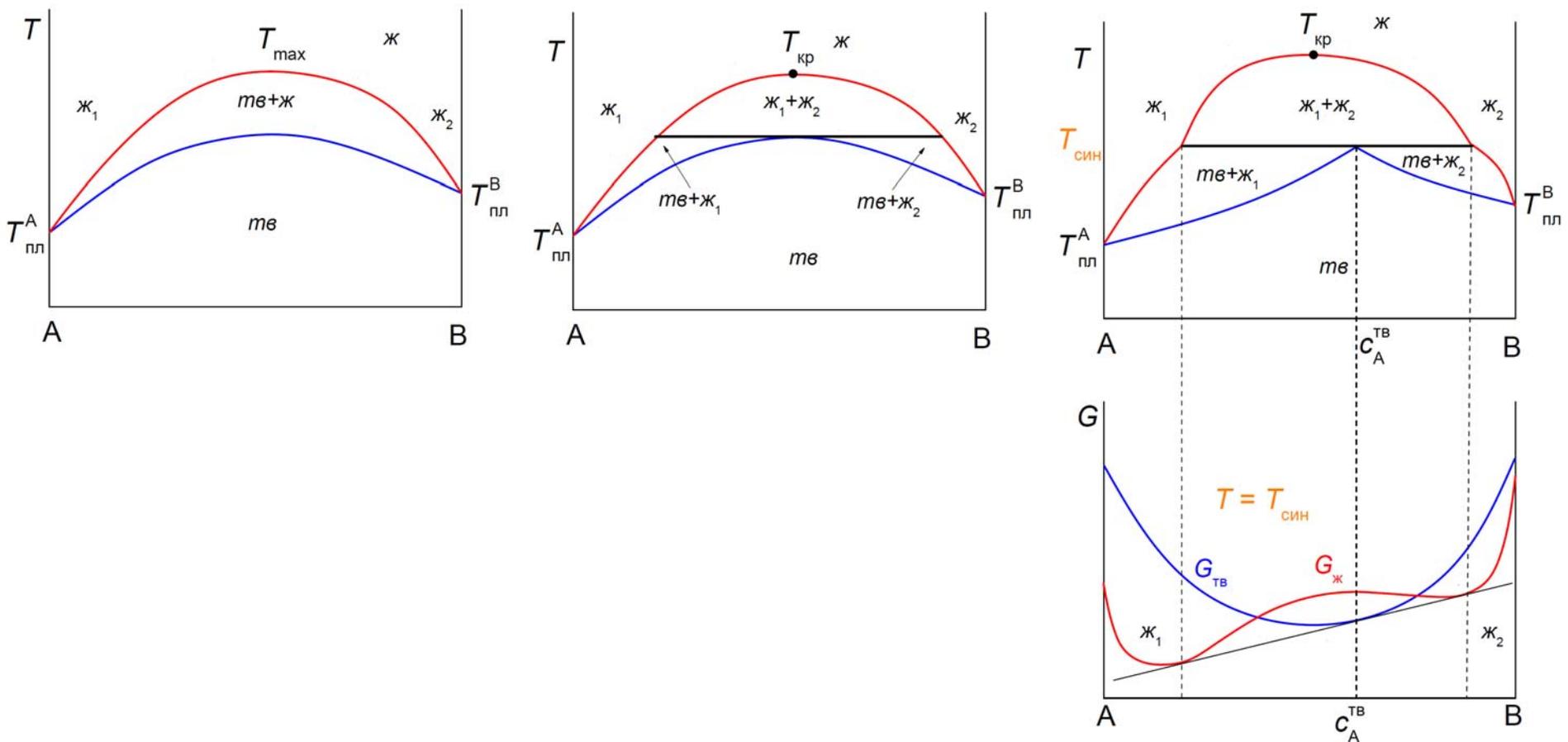
Жуков Э.Г.,
Джапаридзе О.И.,
Дембовский С.А.
Система AsS-
AsSe. // Ж. неорганич.
химии. 1974. Т.18.
№ 6. С. 1711-1713.

Следует отметить, что кривые ликвидуса и солидуса в точке экстремума обязательно касаются одна другой. В противном случае некоторые сплавы в интервале кристаллизации оказываются состоящими не из жидкости и кристаллов, а из двух аналогичных фаз, например, α_1 - и α_2 -кристаллов при температуре t_1 (рис. 6, а) или жидких фаз $Ж_1$ и $Ж_2$ при t_2 (рис. 6, б), что противоречит понятию интервала кристаллизации (или плавления).

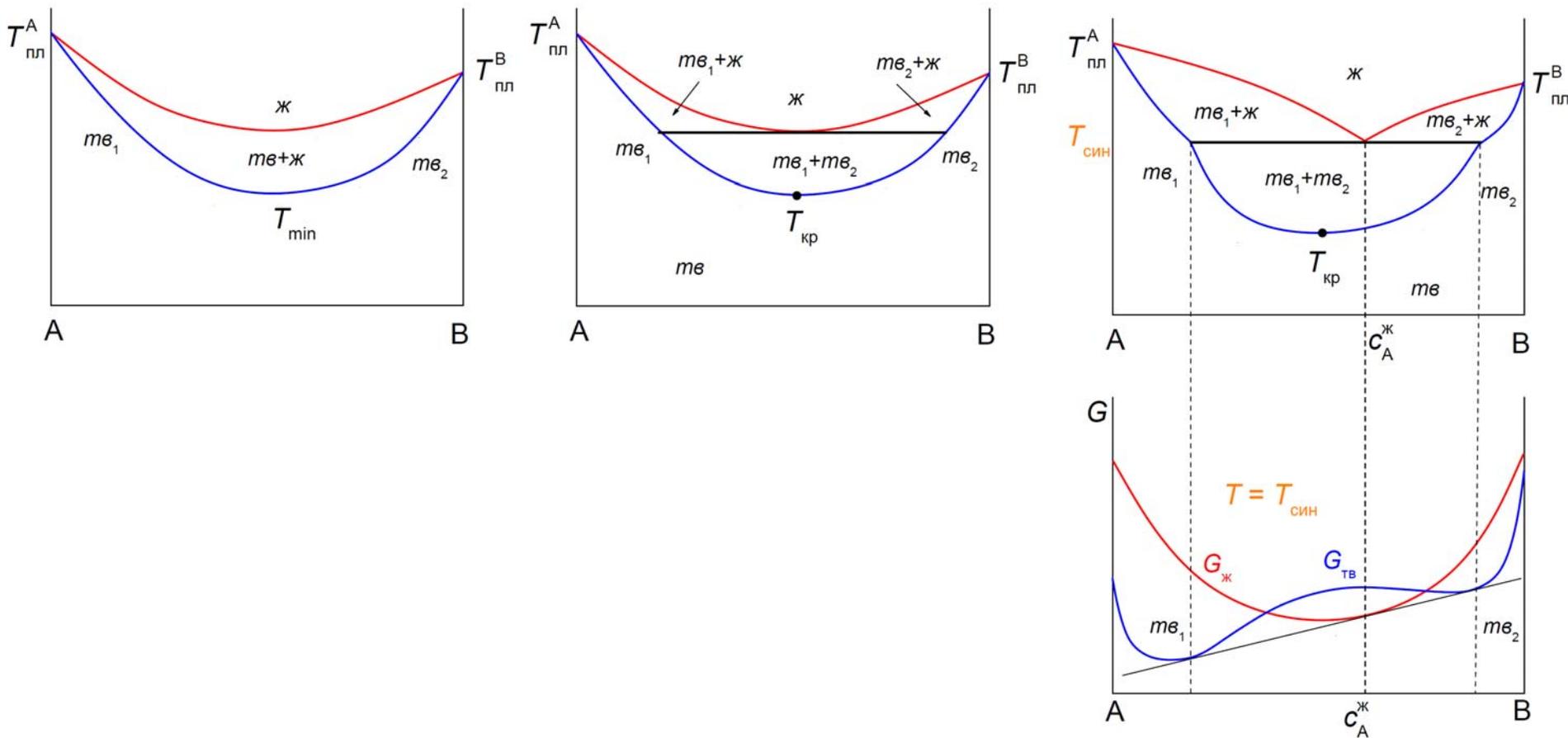


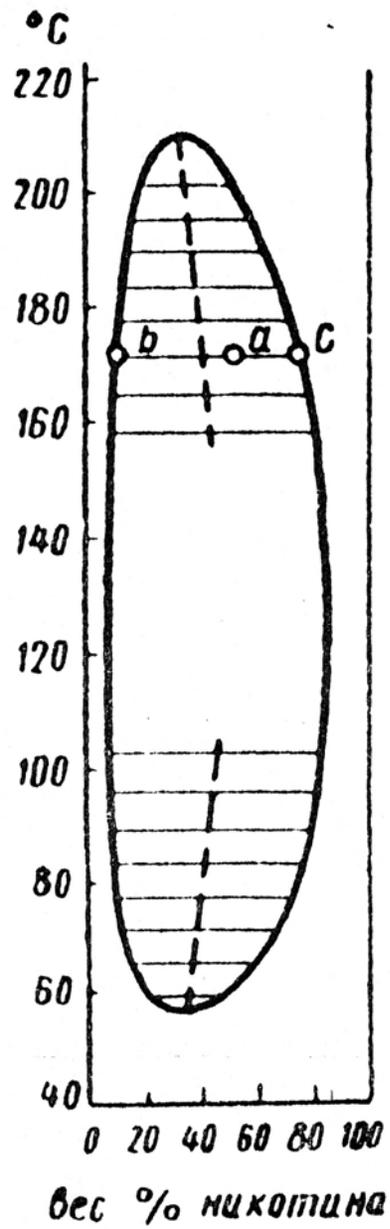
А.М. Захаров. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Metallurgy, 1990, с. 28.

При температуре максимума на кривой солидуса в равновесии находятся 3 фазы – $ж_1$, $ж_2$ и $тв$ \Rightarrow инвариантное равновесие. Горизонтальная граница порождает 2 тройные точки. В этих точках должно выполняться правило тройных стыков.



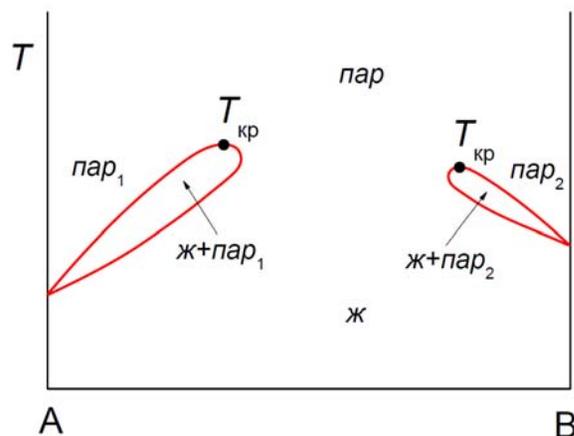
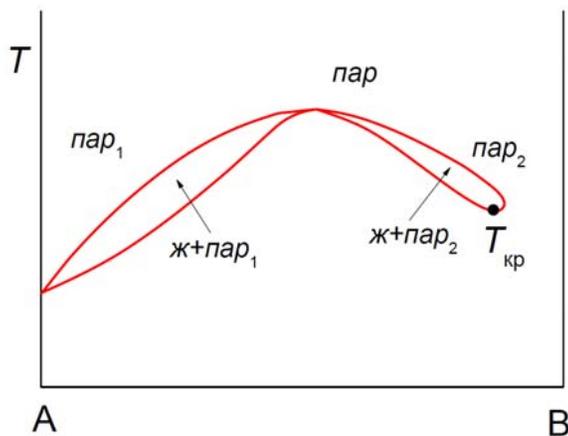
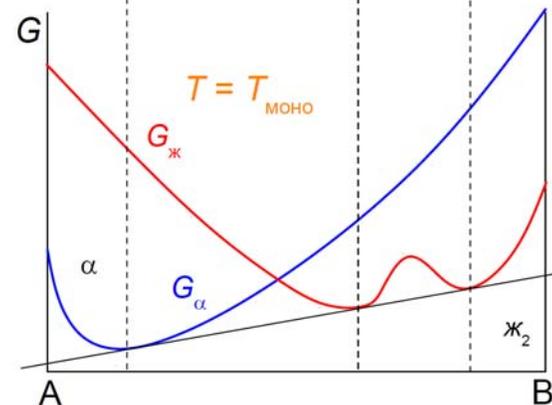
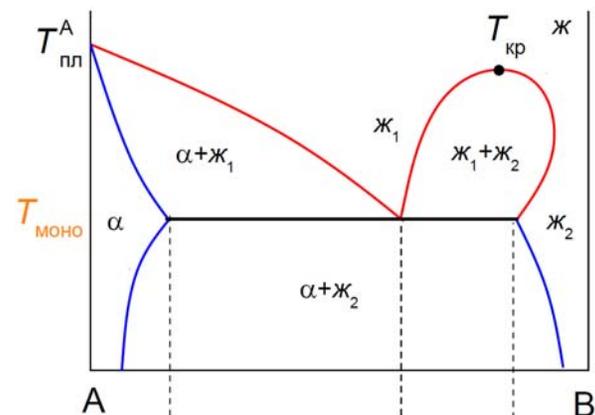
При температуре минимума на кривой солидуса в инвариантном равновесии находятся 3 фазы – $m\epsilon_1$, $m\epsilon_2$ и $ж$.



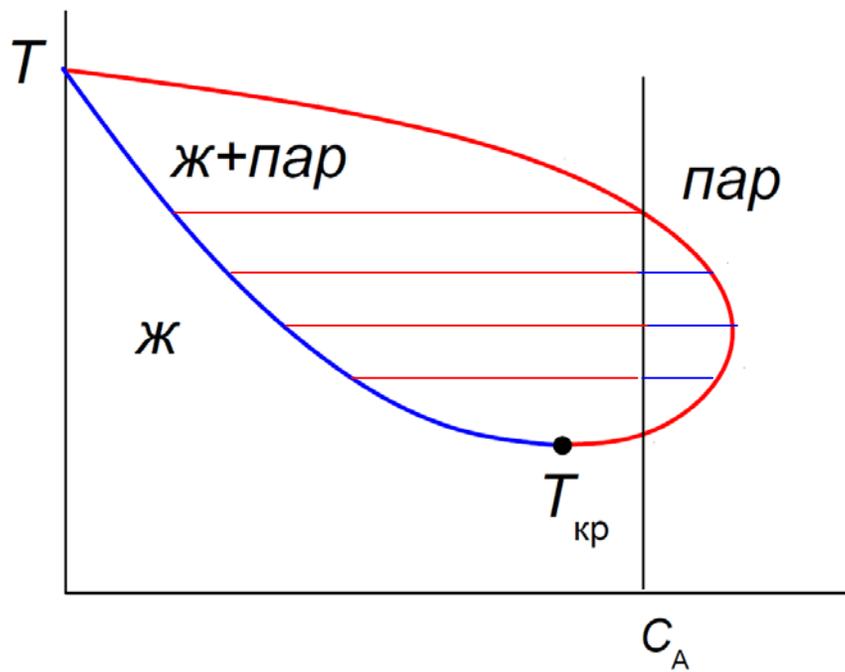


Если давление выше критического для одного из компонентов, то может получиться диаграмма монотектического типа (рисунок справа).

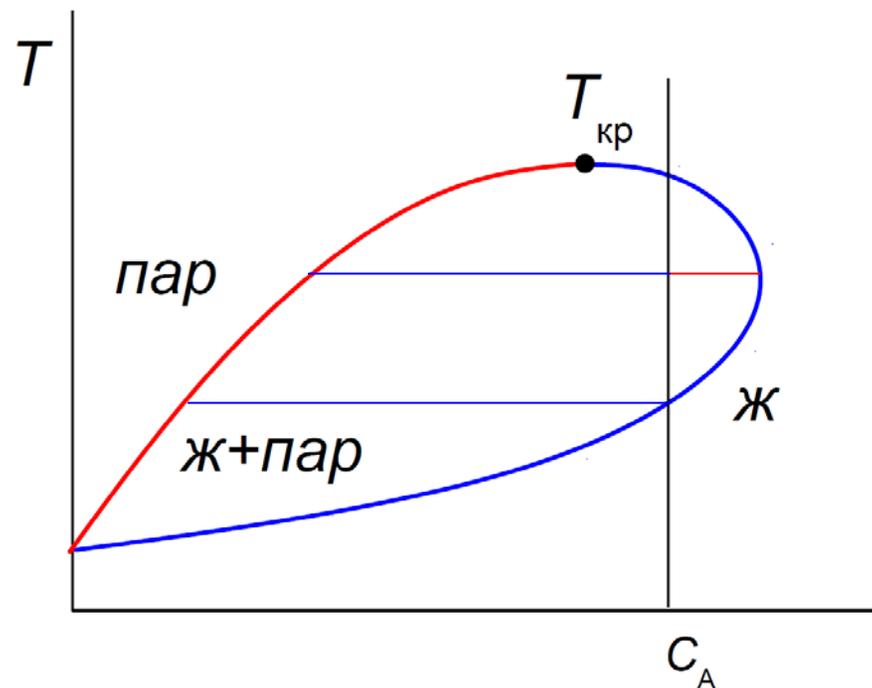
На рисунках внизу показано, как может измениться диаграмма с максимумом на кривой испарения, если давление превысит критическое для компонента В и для промежуточных составов жидких растворов.



Ретроградная конденсация



II род



I род