Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ»



ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В восьми томах

Под общей редакцией Б.А. Калина
Издание третье, переработанное

Том 2

ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

*Рекомендовано ИМЕТ РАН в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению
«Ядерные физика и технологии».
Регистрационный номер рецензии 011
от 17 декабря 2007 г. МГУП*

Москва 2021

УДК 620.22(075)
ББК 30.3я7
К 17

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: *Учебник для вузов*: В 8 т. / Под общей ред. Б.А. Калина. Изд. 3-е, перераб. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021.

ISBN 978-5-7262-2724-5

Том 2. Основы материаловедения / Г.Н. Елманов, Б.А. Калин, С.А. Кохтев, В.В. Нечаев, А.А. Полянский, Е.А. Смирнов, В.И. Стаценко. Изд. 3-е, перераб. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. – 604 с.

Учебник «Физическое материаловедение» представляет собой 8-томное издание учебного материала по основным учебным дисциплинам базовой материаловедческой подготовки специалистов по кафедре «Физические проблемы материаловедения» Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Том 2 содержит учебный материал по основам материаловедения: «Термодинамика в материаловедении», «Диаграммы фазового равновесия», «Закономерности формирования структуры сплавов из расплава», «Совместимость и коррозия материалов».

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по направлениям «Ядерная физика и технологии» и «Материаловедение», и аспирантов, специализирующихся в области физики конденсированных сред и материаловедения, и может быть полезен молодым специалистам в области физики металлов, твердого тела и материаловедения.

ISBN 978-5-7262-2724-5
ISBN 978-5-7262-2726-9 (т. 2)

© *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2021*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные условные обозначения и сокращения 8
Предисловие к тому 2 13

Глава 5. ТЕРМОДИНАМИКА В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ
Введение. Сущность термодинамического метода как теоретической основы материаловедения 15
5.1. Основные понятия термодинамики 18
5.1.1. Термодинамические величины, системы, процессы 18
5.1.2. Термодинамические параметры, общие с механикой 22
5.1.3. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики 23
5.1.4. Температура. Второй закон термодинамики 27
5.1.5. Уравнение состояния 28
5.1.6. Энтальпия 29
5.1.7. Энтропия. Третий закон термодинамики 30
5.1.8. Процессы в изолированных системах 33
5.2. Метод термодинамических потенциалов 36
5.2.1. Равновесие в изолированных системах 36
5.2.2. Термодинамические потенциалы 40
5.2.3. Экстремальные свойства потенциалов 45
5.2.4. Химический потенциал 47
5.2.5. Явные условия термодинамического равновесия 53
5.3. Прикладная термохимия 59
5.3.1. Теплоемкость 59
5.3.2. Влияние температуры на термодинамические функции 62
5.3.3. Влияние давления на термодинамические величины 65
5.3.4. Стандарты термодинамики 67
5.3.5. Термохимические справочники 70
5.4. Фазовые равновесия 73
5.4.1. Общие понятия о фазах и фазовых равновесиях 73
5.4.2. Однокомпонентные системы. Фазовые переходы 77
5.4.3. Давление насыщенных паров. Тройная точка 80
5.4.4. Правило фаз 83
5.4.5. Термодинамические стимулы фазовых превращений 84
5.4.6. Физические явления при фазовых превращениях 89
5.4.7. Условия стабильности фаз 91
5.4.8. Гомогенное зарождение фаз 95
5.4.9. Гетерогенное зародышеобразование 100

5.5. Термодинамика растворов 102
5.5.1. Общие понятия о растворах 102
5.5.2. Термодинамическое описание растворов 104
5.5.3. Идеальные растворы 108
5.5.4. Идеальные бинарные системы 113
5.6. Физическая химия неидеальных растворов 117
5.6.1. Термодинамика неидеальных растворов 117
5.6.2. Уравнение Гиббса–Дюгема 120
5.6.3. Статистическая трактовка энергетики растворов 123
5.6.4. Совершенные растворы 130
5.6.5. Регулярные растворы 134
5.6.6. Свойства регулярных растворов 138
5.6.7. Субрегулярные и квазирегулярные растворы 142
5.7. Термодинамическая теория диаграмм состояния 147
5.7.1. Постановка задачи 147
5.7.2. Основы геометрической термодинамики 148
5.7.3. Неидеальные системы с неограниченной растворимостью 157
5.8. Системы с положительным отклонением от идеальности 161
5.8.1. Распад твердых растворов 162
5.8.2. Спинодальный распад 170
5.8.3. Распад по механизму роста зародышей 175
5.8.4. Термодинамические стимулы выделения фаз 178
5.8.5. Коагуляция выделений 182
5.8.6. Мартенситные превращения 185
5.9. Системы с отрицательным отклонением от идеальности 190
5.9.1. Упорядочение 191
5.9.2. Термодинамическая теория упорядочения 196
5.9.3. Статистическая теория упорядочения 200
5.9.4. Квазихимическая трактовка ближнего порядка 207
5.9.5. Системы с промежуточными фазами 210
Контрольные вопросы 218
Список использованной литературы 222

Глава 6. ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ
Введение 224
6.1. Однокомпонентные диаграммы фазового равновесия, их построение и использование в науке и технике 225
6.2. Двухкомпонентные диаграммы фазового равновесия 232
6.2.1. Диаграмма с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях 232

6.2.2. Диаграмма с расслоением твердого раствора 244
6.2.3. Диаграмма с наличием упорядочения..... 246
6.2.4. Диаграммы с наличием трехфазного равновесия (их классификация) 248
6.2.5. Диаграммы с эвтектическим и эвтектоидным равновесиями 254
6.2.6. Диаграммы с монотектическим и монотектоидным равновесиями 272
6.2.7. Диаграмма с метатектическим равновесием 275
6.2.8. Диаграммы с перитектическим и перитектоидным равновесиями 276
6.2.9. Диаграмма с синтектическим равновесием..... 283
6.2.10. Диаграммы с промежуточными фазами 285
6.3. Диаграмма железо–углерод 291
6.4. Анализ сложных диаграмм фазового равновесия..... 307
6.5. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах..... 313
Контрольные вопросы..... 323
Список использованной литературы 326

Глава 7. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ ИЗ РАСПЛАВА
7.1. Структура и структурно-фазовое состояние материалов..... 328
7.2. Расплавы металлов и сплавов. Жидкое состояние..... 331
7.2.1. Характеристика жидкого состояния 333
7.2.2. Структура расплавов 337
7.2.3. Связь структурных парциальных факторов с физическими и физико-химическими свойствами расплавов..... 347
7.2.4. Классификация расплавов..... 349
7.2.5. Ассоциированные растворы 356
7.3. Формирование структуры при затвердевании расплава 359
7.3.1. Контролируемое затвердевание расплава 360
7.3.2. Затвердевание с искривленной поверхностью раздела 376
7.3.3. Затвердевание эвтектики..... 387
7.3.4. Затвердевание перитектики 393
7.3.5. Образование сегрегаций примесей при затвердевании..... 394
7.3.6. Методы воздействия на расплав..... 395
7.4. Закономерности сегрегации примесей..... 399
7.4.1. Адсорбция примесей в бинарных системах 400
7.4.2. Энергия связи атомов примеси с границей 401
7.4.3. Многослойная адсорбция в бинарных сплавах..... 404

7.4.4. Конкуренция примесей при адсорбции на одном стоке ... 406
7.4.5. Взаимодействие примесей в многокомпонентных системах ... 408
7.5. Сегрегации примесей и охрупчивание материалов ... 410
7.5.1. Введение в разрушение материалов ... 410
7.5.2. Охрупчивание реальных материалов ... 417
7.5.3. Направления снижения охрупчивания материалов ... 429
Контрольные вопросы ... 432
Список использованной литературы ... 435

Глава 8. СОВМЕСТИМОСТЬ И КОРРОЗИЯ МАТЕРИАЛОВ
8.1. Физико-химические основы взаимодействия материалов с окружающей средой ... 437
8.1.1. Совместимость материалов ... 437
8.1.2. Коррозия. Основные понятия и определения ... 439
8.1.3. Коррозионные проблемы ... 441
8.1.4. Роль термодинамики и химической кинетики при исследовании процессов коррозии ... 443
8.1.5. Классификация процессов коррозии ... 445
8.2. Химическая коррозия металлов ... 451
8.2.1. Химическая газовая коррозия ... 451
8.2.2. Термодинамика химической газовой коррозии металлов ... 453
8.2.3. Пленки на металлах как продукты химической газовой коррозии ... 457
8.2.4. Состав и структура оксидов. Эпитаксия ... 464
8.2.5. Толщина и защитные свойства пленок ... 467
8.2.6. Кинетика химической газовой коррозии металлов ... 471
8.2.7. Механизм химической газовой коррозии ... 474
8.2.8. Оксидные пленки на поверхности железа ... 483
8.2.9. Формирование защитных жаростойких пленок на металлах ... 486
8.2.10. Влияние внешних и внутренних факторов на химическую коррозию металлов ... 491
8.2.11. Химическая коррозия в газовых теплоносителях ... 497
8.3. Электрохимическая коррозия ... 499
8.3.1. Основные признаки и причины ... 499
8.3.2. Электролиты ... 500
8.3.3. Механизм электрохимической коррозии. Работа гальванического элемента ... 501

8.3.4. Гетерогенность поверхности и микрогальванические элементы ... 503
8.3.5. Явления на границе раздела фаз металл–электролит ... 506
8.3.6. Электродные потенциалы ... 510
8.3.7. Термодинамика процессов электрохимической коррозии металлов ... 517
8.3.8. Диаграммы Пурбе ... 518
8.3.9. Кинетика электрохимических процессов коррозии ... 520
8.3.10. Электрохимическая защита ... 549
8.4. Коррозия в жидкометаллических средах ... 553
8.4.1. Типы процессов ... 553
8.4.2. Растворение твердого металла в жидком ... 554
8.4.3. Влияние примесей в жидких металлах на их совместимость с материалами ... 563
8.4.4. Основные пути снижения взаимодействия конструкционных материалов с жидкометаллическими теплоносителями ... 566
8.5. Защита от коррозии на стадии проектирования и разработки конструкций ... 569
8.5.1. Коррозия и вопросы конструирования ... 569
8.5.2. Выбор материалов и их совместимость в конструкции ... 569
8.5.3. Выбор рациональной формы элементов и конструкций ... 572
8.5.4. Учет влияния механических нагрузок ... 575
8.5.5. Рациональные способы сборки конструкций ... 577
Контрольные вопросы ... 581
Список использованной литературы ... 584

Предметный указатель ... 587

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

a – термодинамическая активность; некоторая константа

$a(K)$ – структурный фактор рассеяния

$a_{ij}(K)$ – парциальный структурный фактор

a_k – работа разрушения материала

A – 1-й компонент раствора (основа); константа, зависящая от свойств (состава) расплава; площадь поверхности зародыша твердой фазы

B – 2-й компонент раствора

b_i – константы

c – теплоемкость

C – число степеней свободы; гетерогенный зародыш; концентрация в электролите

C_i – концентрация компонента, примеси

$C_\text{о}$ – выбранный состав сплава

d – толщина; размер зерна

D – коэффициент диффузии; деполяризатор

$D_{ж}$ – коэффициент диффузии компонента в жидкой фазе

e^- – электрон

E – модуль нормальной упругости; энергия упорядочения атомов

E_d – энергия связи примеси с дефектом

F – число Фарадея

$f(K)$ – атомный фактор рассеяния

$g(r)$ – безразмерная функция радиального распределения атомов

G, ΔG – свободная энергия (потенциал) Гиббса

G_m – интегральная молярная энергия Гиббса раствора

G_b – свободная энергия связи атомов примеси с границей

$G_{b\text{о}}$ – свободная энергия связи атомов с границей без примесей

G_c – свободная энергия связи атомов примеси с атомами матрицы в твердом растворе

$G_{c\text{о}}$ – свободная энергия связи атомов в беспримесном твердом растворе

G_L – энергии связи примеси L с границей

G_m – интегральная молярная энергия Гиббса раствора

G_M – энергия связи примеси M с границей

G° – стандартное значение свободной энергии Гиббса

$G^{\text{изб}}$ – избыточная молярная энергия Гиббса

$G_{\text{упр}}$ – упругая составляющая свободной энергии

$G_{\text{хим}}$ – химическая составляющая свободной энергии

h – высота зародыша; толщина пленки, слоя; коэффициент теплопередачи

i – сила тока

I – скорость образования зародышей

$I(K)$ – интерференционная функция

$I_\text{о}$ – константа

j – плотность тока

k – постоянная Больцмана

$\boldsymbol{k}$ – волновой вектор рассеянного излучения; вектор обратной решетки

$\boldsymbol{k_0}$ – волновой вектор падающего излучения

k_p – константа химического равновесия

K_{1C} – вязкость разрушения

$K_о$ – равновесный коэффициент распределения

$K_{эф}$ – эффективный коэффициент распределения

$K_Г$ – константа Генри

l – длина слитка

$l_{1–2}$ – наименьшее расстояние между ветвями у вершины дендрита

$l_х$ – длина зоны

L – жидкая фаза; емкость двойного электрического слоя

m – наклон кривой ликвидуса

M – молекулярная масса; масса

n – количество вещества в молях; показатель степени; число проходов зонной плавки

n_e – предельная концентрация электронов; число электронов

$N_о$ – среднее число атомов в единичном объеме

N – число атомов

N^A – число Авогадро

P – вероятность

p – давление

p_i – парциальное давление

$p°$ – давление насыщенных паров над чистым веществом

pH – показатель кислотности раствора

Q – теплота; скрытая теплота плавления

q – плотность теплового потока

r – размер кристалла; расстояние

$\boldsymbol{r}$ – радиус-вектор

r_i – радиус иона; радиус атома матрицы; радиус атома примеси

$r_{кр}$ – критический размер зародыша твердой фазы

R – скорость затвердевания; тепловое сопротивление

R – универсальная газовая постоянная

S – твердая фаза; энтропия

$S°$ – стандартное значение энтропии

$S^{изб}$ – избыточная энтропия

$S_{ij}(K)$ – флуктуационный структурный фактор

T – температура

$T_ж$ – температура жидкой фазы

$T_о$ – температура окружающей среды

$T_{тв}$ – температура твердой фазы

$T_и$ – равновесная температура искривленной поверхности

$T_{комн}$ – комнатная температура

$T_{кр}$ – критическая температура

$T_п$ – температура поверхности твердой фазы

$T_{пл}$ – температура плавления

$T_ф$ – температура изложницы (формы)

$T_х$ – температура хрупко-вязкого перехода

$T_э$ – эквикогезивная температура

U – внутренняя энергия

U_{ij} – энергия взаимодействия атомов i и j

$U_{см}$ – молярная энергия смешения

V – объем

$V_{зар}$ – объем зародыша

W – работа; энергия взаимообмена

x – мольная доля; длина твердой перекристаллизованной фазы

x_b – мольная концентрация примеси на границе

x_{bo} – предельный уровень мольной концентрации примеси на границе, принимаемый равным целому монослою

x_c – мольная концентрация примеси в теле зерна

z – координационное число; заряд иона

$\bar{z}$ – среднее координационное число в жидкости

Z – порядковый номер элемента; валентность

2θ – угол отклонения рентгеновского пучка

Δ – изменение величины

ΔF° – стандартное значение свободной энергии Гельмгольца

ΔG^M – энергия смешения Гиббса

Δg – разность энергий Гиббса жидкой и твердой фаз

ΔG_A – изменение энергии Гиббса на единицу создаваемой поверхности раздела фаз

ΔG_V – изменение энергии Гиббса на единицу объема

$\Delta G_{\text{гет}}$ – свободная энергия гетерогенного зародышеобразования

$\Delta G_{\text{гом}}$ – свободная энергия гомогенного зародышеобразования

ΔH° – стандартная энтальпия

$\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления

ΔH^M – энтальпия смешения

$\Delta H_{1\text{ат}}$ – изменение энтальпии при образовании соединения, отнесенное к одному грамм-атому или молю сплава

$\Delta T'$ – степень отклонения равновесной температуры ($T_и$) искривленной границы раздела твердая фаза–жидкая фаза от температуры плавления ($T_{\text{пл}}$)

ΔT_{i} – разница температур

$\Delta T_{\max}$ – переохлаждение, при котором наблюдается максимальная скорость образования зародышей

$\Delta T_{\text{кр}}$ – критическое переохлаждение

$\Delta T_{\text{к}}$ – степень концентрационного переохлаждения

ΔV – изменение объема

Δz – разница в координационных числах атомов в решетке зерна и на его границе

∇ – градиент

α – степень дальнего порядка

α, β, γ – обозначения твердых фаз

β – растворимость в расплаве

γ – коэффициент активности

δ – знак вариации; относительное удлинение

ε – энергия взаимодействия на одну связь атомов; деформация

ε_{11} – энергия взаимодействия атомов матрицы

ε_{12} – энергия взаимодействия атомов матрицы и примеси

ε_{22} – энергия взаимодействия атомов примеси

ε_d – диэлектрическая постоянная среды

ε_i – энергия системы, находящейся в i-м состоянии

$\varepsilon_{\text{пл}}$ – пластическая составляющая деформации

$\varepsilon_{\text{упр}}$ – упругая составляющая деформации

λ – коэффициент теплопроводности

μ – химический потенциал

χ – электроотрицательность

$\chi_{\text{т}}$ – изотермическая сжимаемость

η – параметр порядка в расположении атомов; перенапряжение электродной реакции

Ω – параметр взаимодействия

$\Omega(\varepsilon_i)$ – набор состояний, в которых может находиться система с энергией ε_i

ρ – плотность

σ – степень ближнего порядка; поверхностная энергия; поверхностное натяжение; напряжение

$\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести

$\sigma_{\text{Т}}$ – физический предел текучести

σ_B – энергия реальной границы зерен до разрушения

σ_c – нормальное (растягивающее) напряжение

$\sigma_{C–L}$ – поверхностное натяжение на поверхности зародыш–жидкость

$\sigma_{C–S}$ – поверхностное натяжение на поверхности зародыш–твердое тело

σ_d – вклад дислокаций (леса) в сопротивление деформации

σ_i – вклад примеси в сопротивление деформации

σ_m – когезивная прочность; напряжение, при котором трещина длиной $2a$ начинает самопроизвольно распространяться

$\sigma_{\text{т}}$ – теоретическое напряжение отрыву

$\sigma_{\text{о}}$ – предел текучести монокристалла

$\sigma_{\text{о}}$ – прочность идеальной (без примесей) границы

σ_S – энергия свободной поверхности (после разрушения границы зерен)

$\sigma_{S–L}$ – поверхностное натяжение на поверхности твердое тело–жидкость

$\sigma_{\text{в}}$ – временное сопротивление разрушению (предел прочности)

$\sigma_{\text{гр}}$ – прочность реальной границы

$\sigma_{\text{ПН}}$ – силы Пайерлса – Набарро

$\sigma_{\text{р}}$ – энергия разрушения

$\sigma_{\text{у}}$ – предел упругости

τ – время; касательное напряжение

τ_c – сдвигающее напряжение

$\tau_{\text{т}}$ – теоретическое сопротивление сдвигу

θ – угол смачивания

θ – модуль или характеристика состояния системы; безразмерная температура системы

v – скорость; стехиометрический коэффициент; коэффициент Пуассона

$v_{\text{б}}$ – скорость бокового роста дендрита

ω – скорость кристаллизации; энергия взаимодействия

$\psi_{\text{кг}}$ – доля квазигазовой, полностью разупорядоченной составляющей расплава

$\psi_{\text{кл}}$ – доля расплава в кристаллоподобных кластерах

Γ – градиент температуры в расплаве у границы раздела

Ф – функция Планка; число фаз

$\Phi_{\text{н}}$ – флюенс нейтронов

$\text{Э}_{\text{обл}}$ – эффект действия облучения на процесс коррозии

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) – метод, в основе которого лежит изучение тонкой структуры поглощения рентгеновского излучения в области энергий выше края поглощения (порядка 1 кэВ)

авт. – автор, авторы

АМС – аморфное состояние; аморфные металлические сплавы

ат.% – атомные проценты

АЭС – атомная электростанция

БЭТ (модель – БЭТ) – модель многослойной адсорбции, рассмотренная Брунауэром, Эмметом и Теллером

ВВЭР – водо-водяной энергетический реактор

ВТРО – высокотемпературное радиационное охрупчивание

ГП – зоны Гинье–Престона

ГПУ – гексагональная плотноупакованная структура

ГЦК – гранецентрированная кубическая структура

д.э.с. – двойной электрический слой

ДСС – диаграммы состояния (состояний) сплавов

ИЮПАК – Международная комиссия по термодинамике Международного союза по теоретической и прикладной химии, создающая стандарты термодинамики (наиболее распространенный набор обсуждаемых договоренностей)

КРН – коррозионное растрескивание под напряжением

Лэ – легирующий элемент

мас.% – массовые проценты

МКК – межкристаллитная коррозия

мол. % – молярный процент

НВОХ – необратимая высокотемпературная отпускная хрупкость

НОХ – необратимая отпускная хрупкость

НТРО – низкотемпературное радиационное охрупчивание

ООХ – обратимая отпускная хрупкость

ОЦК – объемно-центрированная кубическая структура

РЗМ – редкоземельные металлы

СФС – структурно-фазовое состояние

УДС – ультрадисперсное состояние

ЭДС – электродвижущая сила

ЭСМ – электронно-статический момент

ЯЭУ – ядерная энергетическая установка

Предисловие к тому 2

В томе 2 представлен учебный материал с учетом уровня физико-математической подготовки студентов в соответствии с Государственными образовательными стандартами второго и третьего поколений.

В главе 5 «Термодинамика в материаловедении» (авторы профессор В.В. Нечаев и доцент Е.А. Смирнов) изложены сущность и возможности термодинамического метода как теоретической основы материаловедения. Подробно рассматриваются: метод термодинамических потенциалов, прикладная термохимия, условия стабильности и зарождения фаз, неидеальные растворы, термодинамическая теория диаграмм состояния, физические причины распада и упорядочения твердых растворов.

В главе 6 «Диаграммы фазового равновесия» (автор профессор С.А. Кохтев) рассмотрены приемы анализа диаграмм фазового равновесия одно- и двухкомпонентных систем, подробно разобрана диаграмма состояния системы железо – углерод, проведен анализ многих сложных бинарных диаграмм фазового равновесия и диаграмм трехкомпонентных систем.

В главе 7 «Закономерности формирования структуры сплавов из расплава» (авторы профессор Б.А. Калин, доцент Г.Н. Елманов и старший преподаватель А.А. Полянский) даны современные представления о структуре и структурно-фазовом состоянии кристаллических и аморфных материалов, расплавов чистых металлов и сплавов, включая их строение и классификацию. Рассмотрены вопросы формирования структуры при затвердевании расплава, закономерности сегрегации примесей, охрупчивания материалов, в том числе природное и радиационное охрупчивание сталей, охрупчивание ОЦК металлов и бериллия.

В главе 8 «Совместимость и коррозия материалов» (автор доцент В.И. Стаценко) описаны физико-химия взаимодействия материалов с окружающей средой, закономерности химической и электрохимической коррозии конструкционных материалов, методы защиты от коррозии, основы проектирования и изготовления коррозионно-стойких металлоконструкций.

В основу тома 2 учебника положены учебные пособия, изданные авторами, включая: «Физическая химия сплавов» (В.В. Нечаев, Е.А. Смирнов, 2006), «Основы прикладной термодинамики. Электронный учебник, 2-е издание (В.В. Нечаев, А.А. Полянский, Г.Н. Елманов, 2010), «Физическое материаловедение. Модуль 2. Структура материалов. Закономерности формирования структуры из расплава» (Б.А. Калин, М.И. Солонин, 2004), «Совместимость и коррозия металлов, ч. 1. Химическая коррозия» (В.И. Стаценко, 2007), «Твердофазные реакции в металлах», ч. 1 и ч. 2 (В.И. Стаценко, 2004), Методические рекомендации к выполнению курсового проекта по учеб-

ной дисциплине «Физическое материаловедение» (Б.А.Калин, И.И. Чернов, 2009) и другие.

Каждая глава содержит контрольные вопросы и список литературы, использованной авторами и рекомендуемой студентам для более детального изучения материала. Книга снабжена предметным указателем и списком условных обозначений и сокращений в тексте.

ГЛАВА 5. ТЕРМОДИНАМИКА В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Введение

Сущность термодинамического метода как теоретической основы материаловедения

Среди многих наук, составляющих базис теоретических основ металловедения и материаловедения, главенствующее место занимает физическая химия многокомпонентных систем и, прежде всего, термодинамика. Термодинамику изучают уже в школе и на первых курсах института в курсе общей физики. Поэтому важнейшие понятия данной науки, такие как теплоемкость, энтропия и энергия Гиббса, читателю уже известны и использовались[1] в данном учебнике ранее. В то же время методологические основы термодинамики как теоретического фундамента материаловедения ранее освещены недостаточно. В данном разделе термодинамика будет изложена как прикладная наука, органически необходимая материаловеду.

Термодинамика изучает поведение и свойства больших, макроскопических тел, называемых *системами.* При классическом термодинамическом подходе исследователь абстрагируется от дискретной сущности вещества и конкретных путей перехода; все основные законы (начала) поведения макросистем устанавливаются экспериментально. Такая концепция сплошной среды, в которой отказываются от излишней детализации явлений (т.е. от строгого описания поведения всех частиц, составляющих макросистему), открывает реальный путь для практических вычислений. Связано это с тем, что здесь требуется небольшое число исходных феноменологических констант, но можно получить ответы на весьма важные вопросы, а именно:

1. При каких условиях – температуре, давлении, начальных количествах исходных веществ – следует получать (синтезировать) требуемое вещество?

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ. Гл. 3.

2. Каковы энергетические затраты на получение необходимого материала?

3. Какая часть исходных веществ превратится в требуемый материал?

4. Устойчив ли какой-либо материал (вещество) при эксплуатации в требуемых условиях: температуре, давлении, химическом составе окружающей среды? Можно ли его использовать как стойкий конструкционный материал?

5. Если материал подвержен физико-химическому воздействию окружающей среды, то какие продукты и в какой пропорции будут получаться в результате такого воздействия?

Предметом расчета в термодинамике являются состояния, при которых в системе отсутствуют потоки энергии и массы. Поэтому никакие параметры системы не изменяются со временем. Про тело (систему), находящееся в таком состоянии, говорят, что оно находится в состоянии термодинамического *равновесия*, или просто *равновесия*. Термодинамика дает ответ на вопрос о параметрах и свойствах системы в равновесном состоянии.

Термодинамическое равновесие – предельное состояние, к которому стремится термодинамическая система, подвергнутая некоторому воздействию, а затем полностью отключенная от внешней среды. Такая система называется замкнутой, или *изолированной*. В равновесном состоянии в каждой точке изолированной системы устанавливается термическое, механическое и химическое равновесие. В ней больше не происходят процессы выравнивания температуры, давления, концентраций. Не происходят в ней и химические реакции.

Сравнение двух состояний (начального и конечного) дает в термодинамике ответ на вопрос: какие изменения под влиянием внешнего воздействия произойдут в системе при переходе ее из одного состояния в другое. Но термодинамика не дает ответа на вопрос, каким образом, каким путем и с какой скоростью система перейдет из одного состояния в другое. Это – *принципиальное ограничение термодинамики как науки*, возникающее из сущности термодинамического метода, из-за отказа рассмотрения индивидуального поведения отдельных частиц.

Термодинамическая система является, конечно, и некоторой механической системой. Поэтому ее состояние должно характеризо-

ваться параметрами, известными из обычной механики, например, объемом, массой, энергией и др. Закон сохранения энергии – фундаментальный закон природы – считается первым законом термодинамики как индуктивной науки, одного из разделов теоретической физики. В химической термодинамике рассматриваются взаимные переходы и законы сохранения тепловой, механической и химической (по своей сути электростатической) энергии, не затрагивая ядерные и некоторые другие физические явления.

Используя законы термодинамики, можно описать процессы очистки металлов, выплавку сплавов, создание композитов, взаимодействие материалов между собой и с окружающей средой, поскольку все эти процессы происходят за счет стремления к установлению фазовых и/или химических равновесий.

Фазовые равновесия типа «твердое тело – пар» и «жидкость – пар» используются в процессах очистки за счет сублимации твердых веществ, дистилляции и ректификации жидкостей. Равновесие «жидкость – твердое тело» используется при необходимости в очень глубокой очистке веществ, а так же для выращивания крупных монокристаллов из расплавов. Возможность наступления равновесия типа «твердое – твердое» требуется учитывать при решении материаловедческих задач о термической стабильности фазового состава и взаимного сосуществования композиционных составляющих конструкционного материала во время эксплуатации.

Процессы, в которых протекают химические реакции, образуют группу химико-металлургических процессов. К ним относятся, например, процессы получения чистых металлов термической диссоциацией галогенидов, создание монокристаллических, защитных и ориентированных (имеющих текстуру) покрытий и других композиций из парогазовой фазы. Материаловедческие проблемы коррозионной устойчивости металлов и сплавов при условиях эксплуатации или в аварийных условиях так же плодотворно решаются с помощью численного исследования процессов установления химических равновесий в сложных многокомпонентных многофазных системах.

5.1. Основные понятия термодинамики

5.1.1. Термодинамические величины, системы, процессы

Термодинамика изучает поведение выделенных каким-либо способом (физически или логически) больших (*макроскопических*) частей материального мира, содержащих огромное число атомов и называемых *системами*. Остальная часть мирового пространства называется *окружающей средой*, *внешней средой* или просто *средой*.

Физически системы подразделяются на *гомогенные* и *гетерогенные.* Гомогенные системы – это однородные объекты, состоящие из одной фазы[1]. Гетерогенные (неоднородные) системы состоят из двух и более фаз, разделенных видимыми границами раздела.

Каждый момент времени система находится в некотором *состоянии*, которое характеризуется набором *термодинамических величин* (масса, объем, давление, температура, энергия, энтропия и др.), определяемых из опыта и имеющих численные характеристики. Часто их так же называют *термодинамическими параметрами*, используя как для *прикладных расчетов*, так и для теоретического определения изменений, которые произойдут в системе самопроизвольно или под влиянием внешнего воздействия со стороны окружающей среды.

В термодинамике, прежде всего, рассматривается статическое состояние, при котором в системе отсутствуют макроскопические потоки энергии и массы. Это – состояние, когда никакие *термодинамические* параметры системы не меняются со временем, ибо в ней не происходит никаких *макроскопических* явлений. В то же время *микроскопические* явления – движение атомов и молекул, их взаимопревращения (с сохранением среднего числа частиц каждого сорта) продолжаются. Про тело, находящееся в таком макроскопически неизменном состоянии, говорят, что оно находится в состоянии *термодинамического равновесия*, *динамического равновесия* или, чаще всего, просто *равновесия*.

[1] Первичное определение фазы – см. Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ. Т. 1. П. 3.3.1.

Экспериментально установлено, что термодинамическое равновесие – предельное состояние, к которому *самопроизвольно и необратимо* стремится система, полностью отделенная от внешней среды. То есть система изолирована так, что отсутствует обмен с окружающей средой и теплом, и работой, и веществом. Такие термодинамические системы называются *изолированными*.

Все другие системы, тем или иным образом взаимодействующие с окружающей средой, являются *неизолированными*. По характеру или способу материального обмена неизолированные термодинамические системы логически подразделяются на несколько типов.

Если система окружена *массонепроницаемой* стенкой, не обменивается с окружающей средой веществом (массой), то она называется *закрытой*. В данной книге в основном изучаются только закрытые системы. В таких системах выполняется *закон сохранения массы*, что и используется при термодинамических расчетах. Конкретная форма записи закона сохранения массы зависит от характера внутренних процессов.

Если система ограничена *теплонепроницаемой* стенкой, то она не может обмениваться с окружающей средой *теплом*, и называется *адиабатической*. Если система имеет жесткую *недеформируемую* стенку, то она сохраняет постоянный *объем* и поэтому не обменивается с окружающей средой механической работой. Такие системы называются *изохорными*. В адиабатических и изохорных системах в том или ином виде выполняется закон сохранения энергии. Конкретная форма записи этого закона зависит от характера как внутренних, так и внешних процессов.

В свете сказанного *изолированные* системы могут быть охарактеризованы как *закрытые изохорно-адиабатические*. Среди неизолированных систем дополнительно выделяют несколько других важнейших типов.

Если система постоянно находится при одной и той же температуре, задаваемой внешней средой (термостатом), то она называется *изотермической*. Температура равновесной системы определяет ее энергию. Если система имеет эластичную деформируемую стенку или движущийся поршень, то внешняя среда задает давление в системе. При сохранении давления постоянным система будет называться *изобарной*.

Возможны и другие комбинации свойств систем. Наиболее часто рассматриваемые в теоретических работах системы с их характеристиками сведены в табл. 5.1.

При любом внешнем воздействии на *неизолированную* систему в ней происходят макроскопические изменения – *термодинамический процесс*. Если свойства среды достаточно долго остаются постоянными во времени, то неизолированная система так же придет в состояние равновесия. Система *вынужденно* приобретет заданные извне определенные термодинамические параметры, приводящие ее в равновесие как внутри себя, так и с окружающей средой. При установлении равновесия различие между изолированной и неизолированной системой исчезнут в том смысле, что в равновесной неизолированной системе все процессы обмена со средой так же исчезнут. Конечно, только на макроуровне.

Таблица 5.1

Классификация важнейших типов термодинамических систем по характеру их взаимодействия с окружающей средой

Тип системы	**Что сохраняется**	**Взаимодействие со средой**
Изолированная	Энергия, объем, масса	Полностью отсутствует
Закрытая	Масса	Допускается обмен энергией: теплом и работой
Открытая	Не определено	Допускается обмен массой
Адиабатическая	Не определено	Запрещен теплообмен
Изохорная	Объем	Отсутствует обмен механической работой
Изобарная	Давление	Любое, но при постоянном давлении
Изохорно-изотермическая	Объем и температура	Есть обмен теплом; обмен работой отсутствует
Изобарно-изотермическая	Давление и температура	Есть обмен и теплом, и работой

Во время внешнего воздействия термодинамический процесс в неизолированной системе идет вынужденно. Этот процесс *несамопроизволен* и, в общем случае, выводит систему из состояния рав-

новесия. Заметим, что одновременно в системе протекают и самопроизвольные процессы, но направленные уже в сторону установления нового равновесного состояния, против внешнего воздействия, сглаживая его последствия. Такая реакция системы называется принципом Ле-Шателье – Брауна.

После прекращения внешнего воздействия (изоляции системы) термодинамический процесс продолжается уже только *самопроизвольно*. Процессы, протекающие самопроизвольно, идут только в одну сторону – *необратимо* с конечной скоростью приближают эту вновь изолированную, но пока не равновесную систему, к состоянию термодинамического равновесия. Под необратимостью понимается то, что система сама по себе никогда не вернется в исходное неравновесное состояние. Это – неопровержимый факт, подтверждаемый всем человеческим опытом.

Через некоторое время, называемое *временем релаксации*, самопроизвольный необратимый термодинамический процесс в любой изолированной системе практически заканчивается. В каждой ее точке устанавливается новое механическое, термическое и химическое равновесие. Зная термодинамические параметры системы в исходном (не обязательно равновесном!) состоянии и используя законы сохранения (массы, энергии, заряда и т.п.), можно провести *термодинамический расчет* и определить параметры нового равновесного, *и только равновесного*, состояния.

Теоретические методы термодинамики позволяют рассчитать параметры и свойства системы в равновесном состоянии. Сравнение двух состояний – произвольного исходного и конечного, обязательно равновесного – дает ответ на вопрос: какие изменения произойдут в системе при переходе ее из одного состояния в другое? Иными словами, в рамках термодинамического метода можно определить, что произойдет и что получится в результате термодинамического процесса. В этом смысле термодинамические процессы являются важнейшим с прикладной точки зрения физическим объектом, изучаемым в термодинамике.

Но термодинамика не дает ответа, каким образом, каким путем и с какой скоростью система перейдет из исходного состояния в конечное, равновесное. Это – *принципиальное ограничение термодинамики* как науки, которое возникает из-за того, что в классической термодинамике в явном виде не учитывается дискретная

структура материи, а неявно подразумевается, что все частицы материи имеют одинаковую энергию.

5.1.2. Термодинамические параметры, общие с механикой

Термодинамическая система является, конечно, и некоторой механической системой, состояние которой обязательно должно характеризоваться некоторыми параметрами, известными из обычной механики, прежде всего, массой, объемом, давлением, энергией. Однако в термодинамике имеется определенная специфика в представлении и численном описании этих величин.

Количество вещества (m) в теоретической термодинамике чаще всего измеряют во внесистемных единицах, а именно в *молях*, и обозначают символом n. Если система состоит из многих веществ в количествах n_1, n_2, … n_i, … , то этот набор будем рассматривать как вектор и обозначать символом $\boldsymbol{n}$.

Молем вещества называется его количество в граммах, численно равное его молекулярной (атомной) массе M. Число молей связано с массовыми характеристиками m_i соотношением:

$$n_i = m_i / M_i . \qquad (5.1)$$

Характерной особенностью моля является то, что 1 моль любого вещества содержит одно и то же количество частиц (атомов или молекул), а именно $6{,}023 \cdot 10^{23}$ – *число Авогадро* $\mathrm{N^A}$. Это и делает моль удобной величиной для проведения количественного термодинамического анализа.

В растворах и сплавах, как *фазах переменного состава*, состоящих из многих веществ одновременно, для количественного описания именно состава пользуются относительными (долевыми) массовыми характеристиками – *концентрациями*. Подробнее о концентрациях – в разделе 5.5.1.

Объем (V) в термодинамике чаще всего используют в виде *молярного объема* – объема одного моля вещества. Атомы (или молекулы) каждого вещества в растворах и сплавах находятся в окружении частиц и других компонентов и под их силовым воздействием. Из-за изменившегося по сравнению с чистым веществом силового поля, частицы веществ в растворах изменяют все

свои свойства, в том числе и размеры. Поэтому объем одного моля вещества в растворе в общем случае отличается от удельного объема чистого вещества и называется *парциальным молярным объемом*. Более подробно о парциальных термодинамических величинах, их математической и физической теории, будет сказано ниже, в разделе 5.5.2.

Давление (p) в термодинамике понимается как гидростатическое и применяется без каких-либо особенностей по сравнению с механикой. Отметим только то обстоятельство, что за стандартное давление в прикладной термодинамике выбрана 1 *физическая атмосфера* (атм) – внесистемная единица:

$$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Н/м}^2 \text{ (Па)} = 1{,}01325 \text{ бар} = 760 \text{ мм рт.ст.}$$

Давление p – силовая характеристика. При наличии разности давлений Δp в разных точках термодинамической системы возникает движение материи, причем в виде макроскопических потоков массы и энергии из области с повышенным давлением в сторону пониженного. Равенство давления вдоль всей системы – первое необходимое и реально измеряемое условие установления и существования термодинамического равновесия, которое так же называется *условием механического равновесия*. Если через $\boldsymbol{r}$ обозначить радиус-вектор точек системы, то условие механического равновесия запишется в виде соотношения $p(\boldsymbol{r}) = \text{const}$. Это можно так же записать в виде равенства:

$$p_1 = p_2, \tag{5.2}$$

что означает равенство давлений в двух любых точках системы.

5.1.3. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики

Слово «*энергия*» (**ενεργεια**) встречается уже в трудах Аристотеля (IV век до н.э.). В греческом языке приставка «*эн*» означает емкость, содержание, а корень «*эрг*», аналогично единице с тем же названием, происходит от слова **εργον** (работа), т.е. уже до нашей эры термин «энергия» связывали со способностью совершения механической работы.

В *технической термодинамике*, в развитие механики в рассмотрение *включается еще один вид энергии* – тепловая энергия, или

тепло Q. Сегодня общеизвестно, что тепловая энергия есть не что иное, как суммарная кинетическая энергия микрочастиц. Поэтому, варьируя давление *p* и/или объем *V* системы, можно изменять энергию термодинамической системы. Совершаемая над ней за счет м**а**кроскопического движения *механическая работа W* переходит в м**и**кроскопическое движение ее частиц – тепло *Q*. Исторически тепло измеряется в *калориях* (кал). Связаны механическая и тепловая единицы энергии соотношением:

$$1 \text{ кал} = 4{,}1868 \text{ Дж}, \qquad (5.3)$$

называемым *механическим эквивалентом теплоты*, впервые наиболее точно численно установленным Р. Майером.

С. Карно первым пришел к заключению, что тепло есть вид энергии: пропуская тепло через тепловую машину, перераспределяя тепло, можно превратить его в работу. Р. Клаузиус установил, что для получения механической работы недостаточно только перераспределения тепла; необходимо еще и *израсходовать* некоторое количество тепла, пропорциональное этой работе (см. выражение (5.3)). Это положение Клаузиус обобщил как закон сохранения энергии с учетом тепловых явлений: *в изолированных системах сохраняется сумма тепла и работы*; *на тепло и работу по отдельности закон сохранения не распространяется*.

В химической термодинамике в рассмотрение так же включаются фазовые и химические превращения. Это потребовало еще большей детализации в рассмотрении энергии, включение в рассмотрение и энергии химических реакций. Потребовалось и новое определение, уточняющее понятие энергии в термодинамике, и лорд Кельвин ввел понятие «*внутренняя энергия*».

В современной трактовке под внутренней энергией $U(T, p, V, \boldsymbol{n})$ подразумевается та часть полной энергии, которая состоит из:

- кинетической энергии всех составляющих ее микрочастиц (молекул, атомов и электронов) – их микроскопического теплового движения: поступательного, вращательного и колебательного; только так внутренняя энергия трактуется в технической термодинамике. Этой составляющей внутренней энергии соответствует ее зависимость от температуры *T*;
- потенциальной энергии взаимодействия частиц между собой – энергии взаимного притяжения и отталкивания в реальных газах,

жидкостях, твердых телах, растворах, и, что очень важно, атомов в химических соединениях. Так внутренняя энергия рассматривается в химической термодинамике. Этой составляющей внутренней энергии соответствует ее зависимость от давления p, объема V, а так же количества и сортов веществ $\boldsymbol{n}$;

- потенциальной энергии, связанной с воздействием на частицы тела внешних сил: поверхностного натяжения, гравитационного, электромагнитного полей и др.; так внутреннюю энергию дополняют в специальных разделах термодинамики.

В принципе, в понятие внутренней энергии, в начальный уровень ее отсчета, можно включить и энергию внутриатомного и внутриядерного взаимодействий. Но обычно этого не делают, так как атомный состав системы не изменяется при механических воздействиях и химических превращениях.

Уровней отсчета энергии, как видим, можно предложить несколько. Это есть следствие того, что в термодинамике рассматриваются только интегралы движения, вычисляемые с точностью до константы интегрирования. Поэтому очевидно: *внутренняя энергия может быть известна только с точностью до некоторой постоянной величины*, зависящей от произвольно выбираемого уровня отсчета. Для практических целей это несущественно, поскольку в численных расчетах всегда фигурирует только величина изменения внутренней энергии ΔU. Ведь за счет совершения механической работы или теплообмена с окружающей средой происходит только *изменение* внутренней энергии системы. Поэтому *первый закон термодинамики как закон сохранения энергии*, в конечных разностях записывается так:

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q. \qquad (5.4)$$

В термодинамике принято *правило знаков*, по которому положительными считаются тепло и работа, получаемые системой; если система отдает среде тепло или работу, они считаются отрицательными. При совершении работы над системой ее объем уменьшается: $\mathrm{d}V < 0$. Следовательно, по правилу знаков количество работы через давление и изменение объема записывается как:

$$+\Delta W = -p\Delta V.$$

Тогда первый закон термодинамики – закон сохранения энергии (5.4) – представляется в виде:

$$\Delta U = -p\Delta V + \Delta Q. \qquad (5.5)$$

Из (5.5) следует очень важное свойство внутренней энергии. Если самопроизвольный, неравновесный процесс внутри системы (например, химическая реакция) осуществляется *изохорно* (при постоянном объеме, $\Delta V = 0$), то при этом не совершается никакой механической работы:

$$\Delta W = -p\Delta V = -p \cdot 0 = 0.$$

Если при этом процесс идет еще и *без теплообмена с окружающей средой* ($\Delta Q = 0$, система становится изолированной), *внутренняя* энергия системы во время процесса сохраняется ($\Delta U = 0$).

Из сказанного следует, что внутренняя энергия не изменяет своего значения при осуществлении произвольного *кругового* процесса – при возвращении системы в исходное состояние, к тем же параметрам T, p, V, $\boldsymbol{n}$. Это очевидно, поскольку при круговом процессе и Δp, и ΔV равны нулю. Следовательно, величина внутренней энергии полностью определяется только *внутренними* параметрами: массой, давлением, объемом, температурой, характеризующими *состояние* системы. Такие функции, которых в термодинамике несколько (например, это могут быть и уже известные нам p,V), называются *функции состояния*.

Очень важно отметить, что тепло Q и работа W в общем случае не являются функциями состояния. Нельзя говорить отдельно о содержании тепла и работы: количество получаемого тепла и работы являются характеристикой *процесса*, а не состояния.

В математике определяется, что дифференциал функций состояния является *полным* и обозначается символом d. Сами функции состояния математически определяются по их главному свойству: интеграл от них по замкнутому контуру (круговому процессу) равен нулю:

$$\oint \mathrm{d}U = 0.$$

Заменив в (5.4) конечные приращения Δ на бесконечно малые величины, для дифференциала внутренней энергии получим выражение:

$$\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q, \qquad (5.6)$$

которое является наиболее употребительной записью первого закона термодинамики как *закона сохранения энергии в дифференциальной форме*.

Для отражения того факта, что тепло и работа не являются функциями состояния, при обозначении бесконечно малых их количеств в термодинамике используется символ вариации «δ» вместо знака дифференциала «d», что и сделано в выражении (5.6).

5.1.4. Температура. Второй закон термодинамики

Чисто термодинамической величиной, не имеющей аналога в механике, является *температура*, определяемая как некоторая феноменологическая (не имеющая теоретического обоснования) величина, позволяющая численно описывать тепловое равновесие между телами. Если два тела (или части одного тела) имеют температуры T_1 и T_2, то соотношение:

$$T_1 = T_2 \tag{5.7}$$

является эмпирическим условием *теплового равновесия* – условием отсутствия потоков тепла. Условие теплового термодинамического равновесия можно так же записать как постоянство температуры в каждой точке системы.

Условие теплового равновесия (5.7) открыто экспериментально Дж. Блеком еще в XVIII веке, до появления термодинамики как науки, и поэтому часто называется *нулевым законом термодинамики*.

Так же чисто эмпирически (экспериментально) было установлено, что тепло (тепловая энергия), всегда переходит от тел с более высокой температурой к телам с более низкой. Это утверждение – одна из первых формулировок *второго закона термодинамики*.

Температуру измеряют, наблюдая за каким-либо физическим свойством вещества: объемом жидкости, давлением газа, электросопротивлением и др. Так определяется *эмпирическая температура*. Температура исчисляется в *градусах*. *Абсолютная шкала* температуры, которая используется в физике, была предложена лордом Кельвином и поэтому называется *шкалой Кельвина*.

5.1.5. Уравнение состояния

В классической термодинамике, изучающей механические и химические явления, внутренняя энергия зависит от *четырех* (*и только четырех*) первичных простейших физических параметров:

1) температуры T, которая характеризует энергию поступательного, вращательного и колебательного движения молекул;

2) давления p, от которого зависит расстояние между частицами и, следовательно, энергия межмолекулярного взаимодействия;

3) объема V системы, от которого, так же как и от давления, зависит расстояние между частицами;

4) количества n образующих систему веществ, определяющих энергию как внутри-, так и межмолекулярного взаимодействия.

Однако из перечисленных четырех факторов независимыми являются только три из них. Связано это с тем, что для любого тела, любой системы всегда существует *феноменологическое уравнение* связи между ними, называемое *уравнением состояния*. Например, для идеального газа, состоящего из частиц нескольких сортов (молекулярных форм), уравнение состояния (другие названия: объединенное уравнение газового состояния; уравнение Менделеева–Клапейрона) сегодня имеет вид:

$$p \cdot V = \mathrm{R} \cdot T \cdot \sum n_i , \qquad (5.8)$$

где n_i – количество вещества сорта i в молях, R – коэффициент пропорциональности, выравнивающий размерности правой и левой частей (5.8). Он называется *газовой постоянной*, будучи одинаковым для всех идеальных газов.

Поскольку уравнение состояния как уравнение связи существует всегда, то величины p, T, V, n, называемые обычно *термодинамическими переменными*, являются так же и *термодинамическими функциями* друг от друга. Поскольку уравнение состояния единственно, то каждой триаде значений термодинамических переменных, описывающей произвольное состояние системы, соответствует единственное значение четвертой величины как функции состояния.

При достаточно высоких температурах и низких давлениях уравнение (5.8) является хорошим приближением для любого газа. Для реальных тел (реальных газов, жидкостей, твердых тел) урав-

нения состояния значительно сложнее. В каждом конкретном случае и вид уравнения состояния, и его параметры устанавливаются экспериментально.

5.1.6. Энтальпия

Исследуем поведение *закрытой* системы, окруженной непроницаемой для вещества теплопроводящей стенкой, но уже не твердой, а эластичной. Такая система при постоянном количестве вещества n может обмениваться со средой не только теплом, но и механической работой.

Рассмотрим процесс получения такой закрытой системой тепловой энергии при постоянном давлении (изобарный процесс). В этом случае система из-за изменения температуры в соответствии с уравнением состояния, необходимо изменяет объем, тем самым механически взаимодействуя с окружающей средой. Поэтому каждое элементарное количество тепла δQ идет не только на приращение внутренней энергии $\mathrm{d}U$, но и на совершение системой некоторого количества механической работы δW.

Уравнение энергетического баланса для изобарного нагрева легко получается из (5.5):

$$\delta Q = \mathrm{d}U - \delta W. \qquad (5.9)$$

По правилу знаков, $+\delta W = -p\mathrm{d}V$. Откуда при постоянном давлении получаем:

$$\delta Q = \mathrm{d}U - \delta W = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}(U + pV). \qquad (5.10)$$

Как видим в правой части (5.10) стоят дифференциалы только функций состояния, т.е. вариация тепла и для этого частного случая процессов – при постоянном давлении – является полным дифференциалом, так же как и для процессов при постоянном объеме. Только теперь не одной внутренней энергии U, а комбинации $U + pV$. Следовательно, комбинация $U + pV$ является еще одной термодинамической функцией состояния. Она играет важную роль в термодинамике, называется *энтальпией* и обозначается символом H:

$$H = U + pV. \qquad (5.11)$$

Ее полный дифференциал в произвольном случае (а не только при постоянном давлении) имеет вид:

$$dH = dU + pdV + Vdp. \quad (5.12)$$

Термин «*энтальпия*» происходит от греческого слова «ενθαλπειν» и дословно означает *теплосодержание*. Из (5.11) следует, что энтальпия линейно связана с внутренней энергией. Следовательно, она тоже не имеет естественного начала отсчета, и вычислять энтальпию можно только с точностью до константы.

5.1.7. Энтропия. Третий закон термодинамики

Энтропия (современное алгебраическое обозначение *S*) является одним из основных понятий в термодинамике. Оно введено Р. Клаузиусом в 1864 г. под названием *приведенной теплоты* – приращением некоторой новой термодинамической функции *S*. Приведенная теплота была определена им как отношение элементарного количества тепла δQ_e, полученного *равновесной* системой из *внешней* (*external*) среды, к температуре этой системы *T*:

$$dS_e = \delta Q_e / T. \quad (5.13)$$

Клаузиусом показано, что *приведенная теплота является функцией состояния*. Но значимость энтропии оказалась неизмеримо большей. Опытным путем установлено, что если в какой-то момент времени макроскопическая система была открыта, подвергнута внешнему воздействию, а затем стала **изолированной**, в дальнейшем она обязательно **перейдет в состояние равновесия с максимально возможным значением энтропии.**

Или, по-другому: *в изолированной системе любой самопроизвольный термодинамический процесс идет из некоторого начального неравновесного состояния до конечного равновесного, непрерывно и монотонно увеличивая энтропию до некоторого конечного, максимально возможного для данного значения энергии значения.* Высказанное утверждение, которое иллюстрирует рис. 5.1, является еще одной формулировкой второго начала термодинамики.

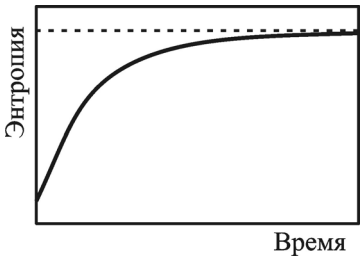


Рис. 5.1. Изменение энтропии изолированной системы во время релаксационного процесса

Фундаментальность понятия энтропии состоит в том, что она позволила классической термодинамике перейти к изучению не только застывшего равновесного состояния, но и некоторых свойств термодинамических процессов – а именно их направленности в сторону увеличения энтропии.

Заметим, что уже сам термин «энтропия», предложенный Р. Клаузиусом, образован от греческого τροπη (превращение).

С приставкой «εν» (εντροπειν) термин трактуется как «способность к изменению, превращению». Клаузиус четко понимал, что энтропия (точнее, изменение энтропии во времени) позволяет судить о направлении процессов установления равновесия.

Физический смысл энтропии не столь очевиден, как других термодинамических величин. В фундаментальном свойстве энтропии – ее монотонном возрастании во всех самопроизвольных процессах – есть нечто непривычное для человеческой интуиции, сформировавшейся на механистических представлениях.

Решение этой важной проблемы о физическом содержании понятия «энтропия» дал Л. Больцман. Он ввел в теорию теплоты статистические представления, по которым одному термодинамическому состоянию, определяемому параметрами U, V, n, может соответствовать огромное число P различных механических состояний молекул. По определению Больцмана, это число P следует трактовать как *термодинамическую вероятность данного энергетического состояния*. Заметим, что здесь вероятность P не нормирована, как обычно, на единицу. Отметим так же, что Больцман не предложил физической трактовки понятия термодинамической вероятности.

Самопроизвольные процессы в системе при заданном значении энергии продолжаются до тех пор, пока не будет достигнуто (по Больцману) наиболее вероятное состояние – состояние, характеризующееся максимумом энтропии. При таком подходе возрастание энтропии означает, что система, предоставленная самой себе, последовательно переходит из одного состояния в другое, термодинамическая вероятность которого больше, и в конечном состоянии равновесия достигает своего максимально возможного значения.

Основываясь на параллели между переходами в состояния с большей вероятностью и возрастанием энтропии, Л. Больцман предположил существование функциональной зависимости между

S и P. Учитывая аддитивность энтропии, М. Планк предложил в качестве такой функции логарифмическую:

$$S = \mathrm{k} \cdot \ln (P). \qquad (5.14)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, вводимая для того, чтобы согласовать размерность энтропии в статистическом и классическом определении. Формула (5.14) получила название *формулы Больцмана*.

В квантовой статистике вероятность P трактуется как *число равноправных микросостояний, через которые может реализоваться данное макросостояние*, носит название *статистического веса* и обозначается через $\Delta\Gamma$:

$$S = \mathrm{k} \cdot \ln (\Delta\Gamma). \qquad (5.15)$$

Энтропия обладает еще одним важным свойством: *четко определено ее минимально возможное значение, равное нулю*. Это сразу следует из (5.15), так как минимально возможное число квантовых состояний любой системы равно единице ($\Delta\Gamma = 1$). Такого состояния система достигает при абсолютном нуле температуры – при нуле по шкале Кельвина тела находятся в единственном (основном) состоянии. Следовательно, вероятность (число квантовых состояний) найти в нем систему равна единице. Равенство энтропии нулю при абсолютном нуле температуры называется *третьим началом термодинамики*. Это теоретическое положение было сформулировано без квантово-механического обоснования Нернстом и часто называется *тепловой теоремой Нернста*.

Исходя из третьего начала термодинамики при любой температуре формально математически имеем:

$$\Delta S \Big|_0^T = \int_0^T \mathrm{d}S = S(T) - S(0) = S(T) - 0 = S(T),$$

независимо от пути интегрирования, ибо энтропия – функция состояния. Т.е. не важно, каким путем, с какой предысторией система оказалась в состоянии с данной температурой, значение энтропии для каждого вещества единственно. Такие единственные значения энтропий носят название *абсолютных энтропий* веществ.

5.1.8. Процессы в изолированных системах

Выше отмечалось, что, под влиянием любого внешнего воздействия на равновесную систему, после ее изоляции в этой, теперь уже неравновесной изолированной системе идут самопроизвольные необратимые изменения – термодинамические процессы (тепло- и/или массоперенос, химические реакции, фазовые превращения), причем всегда только в сторону установления равновесия. Поскольку изолированная система изначально была неравновесной, то и процесс установления равновесия в ней будем называть так же *неравновесным*, наряду с приведенными выше названиями «самопроизвольный», «необратимый».

Рассмотрим с позиций возрастания энтропии неравновесные процессы, возникающие под воздействием полученного из внешней (external) среды элементарного количества тепла δQ_e в равновесной до этого системе. Эмпирически было установлено, что из-за прохождения неравновесных процессов, для окончательного изменения энтропии системы dS *всегда выполняется* неравенство:

$$\mathrm{d}S > \delta Q_e / T = \mathrm{d}S_e . \qquad (5.16)$$

Физический смысл выражения (5.16) следующий: в неравновесных изолированных системах идут только самопроизвольные необратимые неравновесные процессы и только в сторону увеличения энтропии. Это утверждение – абсолютная истина, выполняющаяся в изолированных системах всегда, при любых условиях прохождения необратимого процесса. Справедливо так же и обратное утверждение: если самопроизвольный процесс идет с увеличением энтропии, то он необратим и неравновесен. Приведенные выше высказывания являются формулировками *второго начала термодинамики в энтропийном варианте*, а выражение (5.16) – его математической записью.

Согласно Клаузиусу, учитывавшему только тепловые явления, выражение (5.16) можно формально записать в виде:

$$\mathrm{d}S = \delta Q_e / T + \delta Q_i / T. \qquad (5.17)$$

Напомним, что величина δQ_e есть элементарное количество тепловой энергии, которым система обменялась с внешним миром, которое *прошло через ее границу* и привело к изменению внутрен-

ней энергии. Через $\delta Q_i > 0$ в (5.17) обозначено тепло, которое *образовалось внутри системы* (*internal*) в результате внутренних самопроизвольных процессов (химических реакций, фазовых переходов, растворения веществ и т.п.), инициализированных внешним воздействием. В данном случае – получением (или отдачей) системой тепла δQ_e. Теплота δQ_i имеет химическую природу и производится из энергии межчастичного взаимодействия. Клаузиус называл ее *скрытой* или *некомпенсированной теплотой*. Заметим, что выделение скрытой теплоты δQ_i не приводит к изменению внутренней энергии, но вызывает приращение (возникновение) энтропии на величину $dS_i = \delta Q_i / T$.

Заметим, что выражение (5.17) не совсем точно. Например, если в системе идут процессы без выделения тепла (например, просто выравниваются поля температуры и/или концентраций), то $\delta Q_i = 0$, и $\delta Q_i / T$ так же равно нулю, а выражение (5.17) перестает соответствовать основному неравенству (5.16). Хотя самопроизвольные необратимые процессы в системе идут, осуществляя *возникновение энтропии*, и dS все равно будет больше $\delta Q_e / T$ на некоторую величину $dS_i > 0$.

Для иллюстрации рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух частей – двух подсистем, разделенных жесткой тепло- и массонепроницаемой перегородкой. Причем каждая из подсистем является изолированной самостоятельной системой, находящейся в состоянии своего внутреннего термодинамического равновесия. Такое состояние всей системы условно так же считают, точнее, называют, равновесным. Так же говорят, что такая система находится в состоянии *локального равновесия*.

Пусть рассматриваемые подсистемы имеют разные температуры T_1 и T_2. Для определенности допустим условие: $T_1 > T_2$. Сделаем теперь перегородку *между подсистемами* теплопроводящей, т.е. разрешим процесс теплопередачи между ними, оставив систему в целом изолированной. В этой новой, уже явно неравновесной системе начнется самопроизвольный необратимый неравновесный процесс установления термодинамического равновесия, а именно – выравнивания температуры. Для такого искусственно сконструированного процесса с очевидностью в каждый момент времени:

$$\delta Q_e = 0, \quad dS_e = 0, \quad dS = dS_i.$$

Согласно одной из эмпирических формулировок *второго закона* термодинамики, тепло самопроизвольно переходит от тела с более высокой температурой к более холодному. В нашем случае за время $d\tau$ элементарное количество тепла $|\delta Q|$ уйдет из первой части нашей системы и, в силу закона сохранения энергии (первого закона термодинамики), полностью перейдет во вторую часть этой изолированной системы. Запишем выражения изменения энтропий обоих подсистем за первый момент времени $d\tau$:

$$dS_1 = -|\delta Q|/T_1 < 0 \qquad \text{и} \qquad dS_2 = +|\delta Q|/T_2 > 0.$$

Взяв их сумму, получаем неравенство для изменения (производства) энтропии системы за счет внутреннего процесса:

$$dS = dS_i = dS_1 + dS_2 = -|\delta Q|/T_1 + |\delta Q|/T_2 = |\delta Q|\cdot(-1/T_1 + 1/T_2) > 0,$$

поскольку $T_1 > T_2$ и, следовательно, $1/T_1 < 1/T_2$.

Изложенное показывает, что для необратимого неравновесного процесса выравнивания температуры энтропия системы в целом возросла; уменьшение энтропии первого тела ($dS_1 < 0$) перекрыто увеличением энтропии второго ($dS_2 > 0$).

Для устранения отмеченного противоречия между (5.17) и (5.16) И. Пригожин дополнительно ввел в рассмотрение изменение энергии, а с ней и энтропии системы, за счет не только теплового воздействия окружающей среды δQ_e, но и обмена с ней работой δW_e и массой dn_e. Согласно Пригожину выражение (5.17) следует записывать как:

$$dS = dS_e + dS_i, \qquad (5.18)$$

не раскрывая физические процессы, вызвавшие появление величин dS_e и dS_i. Детализация проводится в каждом конкретном случае.

Через dS_i в (5.18) обозначено изменение энтропии, произведенное самой системой за счет прохождения неравновесного процесса – теплопередачи, диффузии, химической реакции и др. Как следует из сравнения (5.18) и (5.16), в *неравновесных* процессах энтропия dS_i, *произведенная самой системой*, всегда положительна:

$$dS_i > 0.$$

Другая формулировка данного утверждения: процесс может идти самопроизвольно и необратимо, если при этом энтропия всей

системы возрастает. Отметим, что энтропии отдельных частей изолированной системы могут при этом и убывать, поскольку они являются *неизолированными* подсистемами.

5.2. Метод термодинамических потенциалов

5.2.1. Равновесие в изолированных системах

В самой общей формулировке второй закон термодинамики гласит: *в состоянии равновесия энтропия всей системы S имеет максимальное значение для данного значения внутренней энергии*. Именно это фундаментальное свойство энтропии оказало революционное влияние на развитие термодинамики в целом, легло в основу теоретической термодинамики. Стало очевидным, что для определения термодинамических параметров равновесного состояния необходимо и достаточно найти условия, обеспечивающие максимальность энтропии. Энтропия оказалась таким же фундаментальным понятием науки, как энергия.

Введем некоторые определения. *Аддитивные* переменные (объем V, энергия U, энтропия S, масса n и др.) в термодинамике называют *экстенсивными*. Они с очевидностью имеют смысл для любой, в том числе и неравновесной системы. *Неаддитивные* переменные, такие, как температура T, давление p, называют в термодинамике *интенсивными*. Они не имеют физического смысла применительно ко всей неравновесной системе – в ней существуют их градиенты, у них *нет единственного значения* и можно говорить только о *полях распределения* температуры и давления.

Из условия отсутствия всех видов взаимодействия изолированной неравновесной системы с окружающей средой, получаем три необходимых условия сохранения трех независимых термодинамических экстенсивных переменных во время процесса установления равновесного состояния:

1) постоянство ее объема V (по определению);

2) постоянство внутренней энергии U (отсутствует обмен теплом и работой с окружающей средой);

3) постоянство количества вещества n (со средой отсутствует обмен веществом).

Из сказанного выше следует, что для математического определения условий достижения состояния равновесия изолированной системой необходимо и достаточно представить *энтропию всей системы* как функцию только объема, внутренней энергии и числа молей, и найти *в этих координатах* условия, соответствующие ее максимальному значению.

Определим тип максимума энтропии в изолированных системах и опишем методику его нахождения.

Разобьем нашу большую систему на более мелкие части (подсистемы), но все еще остающиеся макроскопическими. Эти подсистемы могут быть физически определенными частями и являться, например, различными фазами или химическими соединениями. Но они могут быть и логическим разбиением по произвольному геометрическому признаку.

Промежуток времени, за который практически происходит переход системы к термодинамическому равновесию, называют *временем релаксации*. Время релаксации тем больше, чем больше размер системы – ведь в ней должны завершиться процессы выравнивания давления, температуры и установиться равновесное распределение вещества.

Пусть выбранные подсистемы настолько меньше всей системы, что их время релаксации весьма мало, и в каждый момент времени их можно считать находящимися в состоянии внутреннего термодинамического равновесия. В этом случае говорят о локальных равновесиях, и к любой подсистеме становятся применимы все понятия равновесной термодинамики. В частности, понятия температуры и давления.

Для характеристики подсистем введем понятие о *внутренних параметрах* X_i, под которыми подразумеваются термодинамические величины S_i, U_i, V_i, n_i, T_i, p_i ,…, определяющие состояние отдельных i-ых частей (внутренних подсистем), образующих данную систему.

Особенность введенных подсистем в том, что они рассматриваются как неизолированные. Имеющаяся у них возможность осуществления между собой процессов обмена теплом, работой, веществом приводит к изменению во времени τ значений их внутренних экстенсивных:

$$U_i = U_i(\tau); \quad V_i = V_i(\tau); \quad n_i = n_i(\tau); \quad S_i = S_i(\tau);$$

и интенсивных:

$$T_i = T_i(\tau); \quad p_i = p_i(\tau)$$

термодинамических переменных. За счет таких обменных процессов собственно и идет установление равновесия, когда интенсивные параметры T_i, p_i подсистем приобретают единственные значения T, p для всех точек изолированной системы, а ее энтропия S достигает максимального значения для заданных U_0, V_0, n_0.

Конечное равновесное значение энтропии всей системы заранее неизвестно. Для его нахождения воспользуемся выполнением законов сохранения экстенсивных параметров изолированной системы в процессе релаксации:

$$\Sigma U_i(\tau) = U_0; \quad \Sigma V_i(\tau) = V_0; \quad \Sigma n_i(\tau) = n_0. \qquad (5.19)$$

Представим энтропию системы как функцию независимых параметров подсистем:

$$S\big|U0, V, nS\big|_{U,V,n} = \Sigma S_i(U_i, V_i, n_i)\,.$$



Рис. 5.2. Качественная зависимость энтропии изолированной системы от внутренних экстенсивных переменных X_i ($X_i = U_i, V_i, n_i$)

Конечные, равновесные значения всех внутренних параметров становятся такими, что энтропия *всей изолированной системы S* достигает своего глобального максимума. Это позволяет дать еще одну формулировку второго начала термодинамики: *в равновесном состоянии энтропия изолированной системы достигает своего* ***глобального*** *максимума* (рис. 5.2).

Такая формулировка носит название *принципа максимума энтропии*. Тот факт, что энтропия имеет максимум при равновесии, оказалось ее важнейшим свойством, открывшим в термодинамике формально-математический, идеально общий путь для осуществления как теоретических исследований, так и выполнения практических вычислений по нахождению равновесного состояния.

Действительно, для получения условия максимума энтропии в обычной записи математического анализа, необходимо вычислить

частные производные энтропии *всей системы* S по независимым экстенсивным *внутренним* переменным U_i, V_i, n_i для подсистем и приравнять их нулю:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U_i}\right)_{V,n} = 0; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V_i}\right)_{U,n} = 0; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{V,U} = 0. \qquad (5.20)$$

Добавив законы сохранения (5.19), получим систему математических уравнений, достаточную для формального описания и численного расчета параметров равновесного состояния, достигаемого в результате процесса релаксации в изолированной термодинамической системе. Другими словами, для математически формализованного поиска условий равновесия, если известны (заданы) конечные значения энергии U и объема V системы, то, исходя из принципа максимума энтропии, необходимо и достаточно:

1) записать явное выражение для энтропии изучаемой системы как суммы энтропий подсистем;

2) вычислить аналитически первые частные производные этого выражения по экстенсивным характеристикам подсистем U_i, V_i, n_i и приравнять их нулю (см. (5.20)). Тем самым получим систему уравнений, описывающую изучаемое явление в целом;

3) записать выражения для всех законов сохранения (5.19); наша математическая система становится полной, описывающей процесс уже в конкретной термодинамической системе;

4) решить полученную в пп. 2 и 3 систему уравнений относительно неизвестных U_i, V_i, n_i;

5) используя уравнение состояния, рассчитать интенсивные величины – температуру и давление, установившиеся после прихода системы в равновесие;

6) по определению рассчитать энтальпию системы:

$$H = U + pV.$$

Единственным недостатком получающейся таким формальным способом системы уравнений равновесия является ее сложность. Она даже в сравнительно простых случаях не имеет аналитического решения. Численные методы решения и необходимые технические средства для их реализации появились сравнительно недавно, во второй половине XX века. Поэтому на практике сложились и определенные приемы облегчения нахождения численных реше-

ний. Одним из таких приемов является, например, составление уравнений химических реакций.

5.2.2. Термодинамические потенциалы

Выше были подробно рассмотрены свойства энтропии. Этой термодинамической функцией удобно непосредственно пользоваться для теоретического расчета равновесного состояния изолированных систем, в которых сохраняется внутренняя энергия.

Более сложным случаем являются неизолированные системы, обменивающиеся энергией с окружающей средой, и в которых конечное значение внутренней энергии неизвестно.

Конечно, принцип максимума энтропии работает всегда. В неизолированных системах он выполняется для того значения внутренней энергии, которую система приобрела в результате вынужденного процесса, прошедшего под воздействием внешней среды. Но в неизолированных системах математические уравнения для поиска максимума энтропии при неизвестной внутренней энергии существенно усложняются.

Для упрощения процедуры расчетов равновесий в системах с фазовыми превращениями Дж. В. Гиббс ввел новую термодинамическую функцию G, учитывающую не только энтропию S, но и теплосодержание H системы:

$$G = H - TS. \tag{5.21}$$

В современной теоретической физике эта функция чаще всего называется *потенциалом Гиббса*. Название «потенциал» связано с тем, что функция G и все другие термодинамические функции состояния по своим свойствам относятся к особому классу математических *потенциальных функций*. Гиббс первым использовал в термодинамике математические свойства потенциальных функций (далее просто потенциалов).

Согласно определению, функция $f(x, y, z)$ независимых (не связанных между собой) переменных x, y, z является *потенциальной*, если ее полный дифференциал представим в виде:

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z.} \mathrm{d}y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y.} \mathrm{d}z = 0, \tag{5.22}$$

и равен нулю в каждой точке. Поэтому интеграл от потенциальной функции по любому замкнутому контуру в координатах (x, y, z) тоже равен нулю:

$$\oint \mathrm{d}f = 0.$$

Отсюда следует, что, если функция $f(x, y, z)$ описывает некоторое физическое свойство, то каждый раз при возвращении системы в исходное состояние (x_0, y_0, z_0) его значение восстанавливается. Но это есть основное определение термодинамической функции состояния. Т.е. все функции состояния являются потенциальными в математическом отношении.

В общем случае, как это и есть в термодинамике, независимые переменные x, y, z в свою очередь могут являться функциями некоторых других величин u, v, w. Очевидно, что значение функции f зависит и от этих неявных переменных. Более того, формально математически любые или все параметры x, y, z функции f можно заменять на любые из u, v, w, лишь бы их число осталось неизменным и равным числу независимых переменных. Однозначность описания системы от этого не изменится. Однако вовсе не обязательно, что функция потенциальна относительно любого набора явных переменных из всех возможных их комбинаций.

Если значения одних переменных u, v, w меняются произвольно (например, в ходе термодинамического процесса), но при этом значения других переменных x, y, z остаются постоянными:

$$x(u, v, w) = \mathrm{const}_x, \quad y(u, v, w) = \mathrm{const}_y, \quad z(u, v, w) = \mathrm{const}_z,$$

то

$$\mathrm{d}x = \mathrm{d}y = \mathrm{d}z = 0. \qquad (5.23)$$

В этом случае условие (5.21) выполняется, и тогда функция f является потенциальной относительно переменных x, y, z (или, по-другому, в координатах $\{x, y, z\}$). В термодинамике такие переменные носят название *естественных переменных*.

Для формального теоретического определения набора естественных переменных, относительно которого функция потенциальна, следует записать ее полный дифференциал и, как проверочное, использовать условие (5.23), которое является достаточным условием для доказательства потенциальности. Например, определим, относительно каких переменных внутренняя энергия потен-

циальна. Запишем приращение внутренней энергии $\mathrm{d}U$ в дифференциальной форме:

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W = T\mathrm{d}S_e - p\mathrm{d}V. \qquad (5.24)$$

Отсюда видно, что если процесс идет при постоянном объеме ($\mathrm{d}V = 0$) и без поступления тепла извне ($\delta Q = 0$, $\mathrm{d}S_e = \delta Q/T = 0$), то выполняется условие (5.23), а с ним и (5.21): $\mathrm{d}U = 0$. Следовательно, внутренняя энергия является термодинамическим потенциалом относительно энтропии и объема.

Из (5.24) легко получить, что энтропия является потенциальной функцией относительно внутренней энергии и объема, поскольку:

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\mathrm{d}V\,. \qquad (5.25)$$

Однако, несмотря на то, что энтропия – потенциальная функция, название «потенциал» к ней не применяется. В термодинамике термин «потенциал» используется только для функций, имеющих размерность энергии.

Взяв от формулы (5.11) – определения энтальпии $H = U + pV$ полный дифференциал:

$$\begin{aligned}\mathrm{d}H = \mathrm{d}(U+pV) = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) = \\ = (T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V)+(p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p) = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p,\end{aligned} \qquad (5.26)$$

получаем, что теплосодержание есть термодинамический потенциал относительно энтропии и давления как переменных.

Последний результат важен в прикладном аспекте: из (5.26) видно, что если процесс изобарный и идет без теплообмена со средой, то сохраняется энтальпия системы ($\mathrm{d}H|_{S,\,p} = 0$). Это свойство энтальпии широко используется при теоретическом термодинамическом исследовании изобарных процессов.

Вычислив полный дифференциал (5.21):

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(H - TS) = (T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p) - (T\mathrm{d}S + S\mathrm{d}T) = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T, \qquad (5.27)$$

видим, что для процессов, производимых с обменом теплом и работой со средой, но при постоянном давлении и температуре, потенциальной является функция Гиббса – *потенциал Гиббса*. Из (5.27) сразу следует, что если равновесный процесс идет при постоянных p, T, то $\mathrm{d}G = 0$.

Потенциал Гиббса часто называют *изобарно-изотермическим потенциалом*, поскольку он удобен для исследования процессов, проводимых при постоянных заданных (известных) значениях давления и температуры. Действительно, дифференцируя (5.27), с учетом (5.24) и постоянства p и T, имеем:

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(H - TS) = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S = [\mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV)] - T\mathrm{d}S =$$
$$= [T\mathrm{d}S + p\mathrm{d}V] - T\mathrm{d}S = p\mathrm{d}V = -\mathrm{d}W,$$

т.е. механическая работа W, совершаемая системой при постоянных p и T, совпадает с потенциалом.

Поэтому одной из трактовок физического смысла потенциала Гиббса является следующая: это та часть ($H - TS$) содержащейся в теле энергии (энтальпии H), которая может быть превращена в полезную работу W в процессе, осуществляемом при постоянных p и T. В связи с этим в технической литературе и материаловедении изобарно-изотермический потенциал Гиббса называют *свободной энергией* (при постоянном давлении и температуре) или просто *энергией Гиббса*.

Надо отметить, что изобарно-изотермические процессы наиболее широко используются в химической промышленности и металлургии. Отсюда очевидна большая значимость в прикладной термодинамике именно потенциала Гиббса.

Если процесс получения какого-либо полезного действия от системы проводится при постоянных объеме и температуре, то здесь потенциалом (*изохорно-изотермическим*) является *свободная энергия F* в определении Гельмгольца:

$$F = U - TS. \qquad (5.28)$$

Определим еще одну потенциальную функцию, нашедшую широкое применение на практике для проведения численных расчетов. Пусть система получила при постоянной температуре некоторое элементарное количество тепла δQ. Это изменило энтальпию и энтропию системы и дало приращение изобарно-изотермического потенциала. Дифференцируя (5.21), получаем:

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S. \qquad (5.29)$$

Перепишем (5.29) в виде:

$$\mathrm{d}G = -T(-\mathrm{d}H/T + \mathrm{d}S). \qquad (5.30)$$

По физическому смыслу членов в скобках (5.30) ясно, что dS есть приращение абсолютной энтропии за счет получения тепла извне, а величина dH/T = dS* – это приращение энтропии, связанное с теплом, образовавшемся внутри системы из энтальпий веществ за счет изменения состава. Следовательно, величина:

$$-H/T + S = -G/T$$

может называться *виртуальной энтропией системы*. Именно ее максимум удобней всего отыскивать для определения равновесного состояния изотермической системы, в которой происходят не только механические процессы.

Величина $-G/T$, получившая название *приведенный потенциал*, обозначается символом Ф. Приведенный потенциал приобрел особое распространение для осуществления практических расчетов в связи с внедрением вычислительной техники в термодинамику. Связано это с прозрачностью его физического смысла и удобством формальной математической работы. М. Планк еще в 20-е годы XX века в своих работах использовал эту функцию вместо потенциала Гиббса. Поэтому приведенный потенциал Ф часто называют *функцией Планка*.

Введение Гиббсом понятия потенциалов явилось очень важным этапом в развитии термодинамики с точки зрения ее методологии. Действительно, используя математические свойства потенциальных функций, все термодинамические величины, характеризующие любую систему, могут быть получены как частные производные термодинамических функций. Например, из (5.24)–(5.26) сразу следуют важные соотношения, которые могут служить определениями температуры, давления и объема:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P;$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U; \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S.$$

или из (5.27) для энтропии и объема:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \tag{5.31}$$

Вывод подобных соотношений между первыми и вторыми частными производными функций и переменными, называемых соотношениями Максвелла, можно продолжить и показать, что, зная только одну любую потенциальную функцию и ее естественные переменные, можно получить все остальные характеристики системы, в том числе и уравнение состояния. Поэтому потенциальные функции (они же – функции состояния) часто называют *характеристическими функциями*.

5.2.3. Экстремальные свойства потенциалов

Для установления важнейшего свойства термодинамических потенциалов при прохождении неравновесных процессов вернемся к общим свойствам потенциальных функций. При произвольных вариациях переменных в окрестности точки (x, y, z) *вторым достаточным условием* выполнения (5.22) является требование равенства нулю одновременно всех частных производных *по аддитивным (экстенсивным) естественным переменным*:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} = 0.$$

Частные производные функции равны нулю в двух случаях: когда функция постоянна или когда она имеет экстремум. Оба этих варианта в применении к характеристическим функциям и, в частности, к термодинамическим потенциалам, реализуются в термодинамике с конкретным физическим смыслом:

- *постоянными* значения термодинамических потенциалов, кроме очевидного случая самого состояния равновесия, остаются таковыми во время вынужденных *равновесных* процессов, осуществляемых при определенных условиях – своих для каждого потенциала. В частности, потенциал Гиббса остается постоянным при плавлении чистых веществ, имеющих четкую температуру плавления при заданном давлении. Для плавления к двухфазной системе непрерывно подводится тепло. Внутренняя энергия, энтальпия и энтропия при этом непрерывно увеличиваются за счет обмена со средой, но система остается равновесной; температура и давление всей системы остаются постоянными. А как следует из (5.27), потенциал Гиббса при этом не изменяется;

- для неравновесных процессов в координатах естественных переменных потенциальная функция при достижении равновесия удовлетворяет другому условию равенства нулю ее первой производной – наличию у нее экстремума в данной точке. В термодинамической трактовке это описание пребывания системы в состоянии равновесия принимает форму теоремы: *в состоянии равновесия функции состояния в координатах естественных переменных достигают своего глобального экстремального значения* (минимума или максимума).

Обсуждаемое утверждение является ничем иным, как энтропийной формулировкой второго закона термодинамики. Сформулированная теорема позволяет расширить число прикладных расчетно-теоретических путей определения условий равновесия: кроме абсолютно универсального метода поиска глобального максимума энтропии, можно решать более частную, но и более простую задачу на поиск экстремума какой-либо другой функции состояния – термодинамического потенциала. Но это следует делать в соответствующих координатах, в ее естественных переменных, относительно которых данная функция потенциальна.

Для выяснения экстремального свойства потенциала Гиббса рассмотрим изобарную систему, получившую извне некоторое элементарное количество тепла δQ_e, вызвавшее в ней необратимые процессы (фазовые превращения и/или химические реакции), а с ними и производство энтропии.

Одна из формулировок второго закона термодинамики отражает факт производство энтропии в виде уравнения: $\mathrm{d}S > \delta Q_e/T$ (см. (5.21)), которое запишем следующим образом:

$$\delta Q_e - T\mathrm{d}S < 0. \qquad (5.32)$$

Поскольку процесс изобарный, то количество поступившего тепла δQ_e равно изменению энтальпии системы $\mathrm{d}H$. Возникающие при этом необратимые процессы в силу закона сохранения энергии изменения энтальпии системы не производят. Поэтому $\delta Q_e = \mathrm{d}H$, и, с учетом постоянства температуры, из (5.32) имеем:

$$\delta Q_e - T\mathrm{d}S = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S = \mathrm{d}(H - TS) = \mathrm{d}G < 0. \qquad (5.32\text{a})$$

Таким образом, *необратимые* процессы, осуществляемые *при постоянных температуре и давлении*, идут с уменьшением энер-

гии Гиббса всей системы. Поскольку при достижении равновесного состояния в системе уже ничего не изменяется, то с этого момента $\mathrm{d}G/\mathrm{d}\tau$ становится равным нулю. Следовательно, *в равновесии потенциал Гиббса всей системы достигает своего минимального значения при заданных значениях p и T*. Аналогично можно показать минимальность свободной энергии Гельмгольца при заданных объеме и температуре и минимальность энтальпии при постоянных энтропии и давлении.

5.2.4. Химический потенциал

Выше в основном рассматривались системы с постоянным количеством веществ в них. Однако системы с переменным числом частиц – количеством веществ в разных химических формах или агрегатных состояниях – имеют важнейшее значение на практике и являются основными объектами изучения в химической термодинамике. Имеется так же целый класс открытых систем, обменивающихся веществом с окружающей средой. Методологию теоретического изучения систем с изменяющимся количеством вещества заложил Дж. Гиббс. Собственно говоря, для рассмотрения именно таких систем и потребовалось введение термодинамических потенциалов.

Запишем первый закон термодинамики по Клаузиусу:

$$\mathrm{d}U = \delta Q_e + \delta W_e = T\mathrm{d}S_e - p\mathrm{d}V, \qquad (5.33)$$

где δQ_e и δW_e – элементарные количества тепла и работы, полученные извне, и соответствующее им изменение энтропии $\mathrm{d}S_e$.

В выражении (5.33) учтены только тепловые и механические явления. Но, поскольку любая система состоит из каких-то веществ, то изменение их количеств n_i также приводит к изменению ее термодинамических характеристик. Гиббс предложил следующую форму записи учета этого изменения, которая для открытых систем имеет вид:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S_e - p\mathrm{d}V + \Sigma\mu_j\mathrm{d}n_{ej}, \qquad (5.34)$$

где через $\mathrm{d}n_{ej}$ обозначены количества веществ, поступивших извне, а через μ_j – коэффициент пропорциональности между количеством $\mathrm{d}n_{ej}$ вещества j и имеющемуся у него удельной энергии. Этот коэффициент назван Гиббсом *химическим потенциалом*, поскольку

формула (5.34) в отличие от (5.33) становится применима к системам с физико-химическими процессами. Она является основой для большой области науки, называемой *химической термодинамикой*. Сам Гиббс назвал соотношение (5.34) *фундаментальным уравнением* термодинамики.

В открытых системах, допускающих обмен веществом с окружающей средой, изменения dn_j могут происходить под влиянием внешнего воздействия (dn_{ej}), что вносит вклад в изменение энергии системы dU. Как в открытых, так и в закрытых системах изменения dn_j могут происходить (dn_{ij}) так же за счет взаимопревращений веществ – химических реакций и/или фазовых переходов. Но такие чисто внутренние физико-химические превращения, в силу первого закона термодинамики, вклада в изменение энергии, в том числе и внутренней, не дают:

$$dU_i = \Sigma \mu_j dn_{ij} = 0. \qquad (5.35)$$

Смысл выражения (5.35) в том, что оно накладывает определенные ограничения на возможные изменения количеств веществ во время химических реакций: количества одних должны убывать, других – возрастать, причем так, чтобы выполнялось условие равенства нулю суммы в (5.35).

Выражение (5.35) отражает самопроизвольное *стремление* системы к переходу в равновесное состояние и является *дифференциальной* формой описания самого химического равновесия.

Для получения условия равновесия в более практичном виде воспользуемся понятием химической реакции. Химические реакции в общем случае записываются как символические равенства, которые имеют вид (если перенести все члены в одну сторону):

$$\Sigma \nu_j A_j = 0, \qquad (5.36)$$

где A_j – химические символы реагирующих веществ, а стехиометрические коэффициенты ν_j – положительные или отрицательные, обычно целые, числа.

Например, уравнение реакции в привычной записи:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

в формализованном виде имеет вид:

$$-2H_2 - 1O_2 + 2H_2O = 0,$$

ибо согласно правилу, принятому в термодинамике, стехиометрические коэффициенты у исходных веществ считаются отрицательными (количества веществ убывают), у продуктов реакции – положительными (вещества появляются). В нашем примере:

$$\nu_{H_2} = -2,\ \nu_{O_2} = -1,\ \ \nu_{H_2O} = +2.$$

В силу закона сохранения материи, изменения dn_j чисел молей веществ n_j во время химической реакции связаны друг с другом уравнением этой реакции. Например, если n_1 изменится на ν_1 молей, то каждое из остальных обязано измениться на ν_j. Другими словами, условие стехиометрии реакции записывается как нормировочное соотношение:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_j}{\nu_j} \quad \text{или} \quad dn_j = \nu_j \frac{dn_1}{\nu_1}. \tag{5.37}$$

Подставляя (5.37) в (5.35) и сокращая на общий член dn_1/ν_1, имеем:

$$\Sigma \mu_j dn_j = \Sigma \mu_j \nu_j \frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_1}{\nu_1} \Sigma \mu_j \nu_j = \Sigma \mu_j \nu_j = 0. \tag{5.38}$$

Это и есть искомое условие химического равновесия. Для того чтобы записать его формально, надо в уравнении химической реакции символы веществ A_j заменить на соответствующие химические потенциалы μ_j.

В случаях, когда в смеси возможны несколько различных реакций, условием равновесия будет являться система нескольких уравнений типа (5.38). В случае фазового равновесия одного вещества, когда α-фаза превращается в β-фазу, условие равновесия имеет особенно простой вид. Записав фазовый переход как химическую реакцию:

$$A^{(\alpha)} = A^{(\beta)} \quad \text{или} \quad A^{(\beta)} - A^{(\alpha)} = 0$$

имеем:

$$\mu^{(\beta)} - \mu^{(\alpha)} = 0 \quad \text{или} \quad \mu^{(\beta)} = \mu^{(\alpha)}. \tag{5.39}$$

Для проведения практических расчетов фазовых и химических равновесий по уравнениям (5.38) или (5.39) необходимо выяснить физический смысл химического потенциала и определить простейший путь его численного расчета. Поэтому, прежде всего,

установим связь химического потенциала со всеми термодинамическими потенциалами.

Проведем некоторые преобразования выражения (5.34), связывающее изменение внутренней энергии $\mathrm{d}U$ с поступившими извне теплом $\delta Q_e = T\mathrm{d}S_e$, работой $\delta W_e = -p\mathrm{d}V$ и массой $\Sigma\mu_j\,\mathrm{d}n_{ej}$. Суммируя (5.34) и (5.35), получаем:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S_e - p\mathrm{d}V + \Sigma\mu_j(\mathrm{d}n_{ej} + \mathrm{d}n_{ij}) = T\mathrm{d}S_e - p\mathrm{d}V + \Sigma\mu_j\,\mathrm{d}n_j, \quad (5.40)$$

где $\mathrm{d}n_j$ – общее изменение числа молей веществ в результате внешнего воздействия и релаксационных химических процессов. Поскольку релаксационные процессы в системе всегда необратимы, то согласно Пригожину в ней будет производиться энтропия:

$$\mathrm{d}S_i > 0.$$

Тогда (5.40) можно переписать в виде:

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S_e - p\mathrm{d}V + \Sigma\mu_j\,\mathrm{d}n_j \le T\,(\mathrm{d}S_e + \mathrm{d}S_i) - p\mathrm{d}V + \Sigma\mu_j\,\mathrm{d}n_j$$

или

$$\mathrm{d}U \le T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \Sigma\mu_j\,\mathrm{d}n_j, \quad (5.41)$$

где $\mathrm{d}S$ – полное изменение энтропии системы под влиянием внешнего воздействия и внутренних процессов в ней. Уравнение (5.41) является объединением 1-го и 2-го законов термодинамики. Знак равенства в нем относится к равновесным процессам. Знак неравенства «<» справедлив для неравновесных процессов. Следовательно, внутренняя энергия системы убывает во время неравновесного релаксационного процесса, достигая своего глобального минимума при заданных (известных) значениях энтропии и объема.

Получим теперь для химических потенциалов более общие выражения – *фундаментальные уравнения*, как назвал их Гиббс. Воспользуемся для этого несложными искусственными преобразованиями уравнения (5.41), которые, в принципе, являются преобразованиями Лежандра. Прибавим к левой и правой части (5.41) одно и то же слагаемое $\mathrm{d}(pV)$:

$$\mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) \le T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mathrm{d}(pV) + \Sigma\mu_j\,\mathrm{d}n_j$$

и проведем элементарные преобразования:

$$\mathrm{d}(U + pV) \le T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p + \Sigma\mu_j\,\mathrm{d}n_j$$

или в силу определения энтальпии (см. п. 5.1.6):

$$\mathrm{d}H \le T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \Sigma\mu_j\,\mathrm{d}n_j\,. \qquad (5.42)$$

Отсюда видно, что энтальпия системы убывает во время неравновесного процесса, достигая своего глобального минимума при заданных (известных) значениях *энтропии и давления*.

Вычитая из левой и правой части (5.41) величину d(*TS*):

$$\mathrm{d}U - \mathrm{d}(TS) \le T\mathrm{d}S - \mathrm{d}(TS) - p\mathrm{d}V + \Sigma\mu_j\,\mathrm{d}n_j$$

и, проведя преобразования:

$$\mathrm{d}(U - TS) \le T\mathrm{d}S - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \Sigma\mu_j\,\mathrm{d}n_j\,,$$

получаем:

$$\mathrm{d}F \le -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \Sigma\mu_j\,\mathrm{d}n_j\,. \qquad (5.43)$$

Выражение (5.43) является фундаментальным уравнением относительно свободной энергии Гельмгольца, которая достигает глобального минимума в неравновесных изохорно-изотермических процессах.

Для получения фундаментального уравнения для потенциала Гиббса достаточно вычесть d(*TS*) из левой и правой части (5.42). В результате получим соотношение:

$$\mathrm{d}G \le -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \Sigma\mu_j\,\mathrm{d}n_j\,, \qquad (5.44)$$

из которого видно, что энергия Гиббса системы в целом достигает глобального минимума в неравновесных изобарно-изотермических процессах; в равновесных она остается постоянной.

При выводе фундаментальных уравнений (5.41)–(5.44) все преобразования совершенно не затрагивали член $\Sigma\mu_j\,\mathrm{d}n_j$. Следовательно, во всех этих выражениях для полных дифференциалов различных функций стоят одни и те же численные значения химических потенциалов μ_j, которые выражаются через частные производные разных величин при различных фиксированных переменных, естественных для данного потенциала:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_j}\right)_{T,V,n_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j}\right)_{S,p,n_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S,V,n_{i\neq j}}. \qquad (5.45)$$

Выпишем выражения, которые являются определениями важнейших термодинамических функций:

энтальпия: $H(S, p) = U + p \cdot V$;

энергия Гельмгольца: $F(V, T) = U - T \cdot S$; (5.46)

потенциал Гиббса: $G(T, p) = H - T \cdot S$.

Поскольку в состоянии термодинамического равновесия давление p и температура T постоянны внутри всей системы, то из аддитивности (экстенсивности) внутренней энергии U, объема V, энтропии S следует и аддитивность (экстенсивность) величин H, G, F.

По определению, аддитивная величина $\varphi(x)$ есть такая, для которой выполняется условие: $\varphi(n \cdot x) = n \cdot \varphi(x)$. По физическому смыслу аддитивность величины означает, что изменение количества вещества (количества его молей) в некоторое число n раз приводит к изменению этой величины во столько же раз, т.е. число молей является как бы множителем перед некоторой функцией, которая описывает термодинамическое свойство, приходящееся *на один моль*:

$$U(S, V, n) = n \cdot u(S/n, V/n); \quad (5.47)$$

$$H(S, p, n) = n \cdot h(S/n, p); \quad (5.48)$$

$$F(V, T, n) = n \cdot f(V/n, T); \quad (5.49)$$

$$G(T, p, n) = n \cdot g(T, p). \quad (5.50)$$

Для простоты рассуждений выражения (5.47)–(5.50) записаны для случая, когда тело состоит из частиц одного сорта.

Выполним теперь дифференцирование уравнений (5.47)–(5.50) по количеству n вещества, что даст различные формулы для определения химического потенциала:

$$\begin{aligned}
\mu(S, V, n) &= \frac{\partial U}{\partial n} = u\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}\right) + n \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial (S/n)} S + \frac{\partial u}{\partial (V/n)} V\right) \cdot \ln n; \\
\mu(S, p, n) &= \frac{\partial H}{\partial n} = h\left(\frac{S}{n}, p\right) + n \cdot \frac{\partial h}{\partial (S/n)} S \cdot \ln n; \\
\mu(V, T, n) &= \frac{\partial F}{\partial n} = f\left(\frac{V}{n}, T\right) + n \cdot \frac{\partial f}{\partial (V/n)} V \cdot \ln n; \\
\mu(T, p, n) &= \frac{\partial G}{\partial n} = g(T, p).
\end{aligned} \quad (5.51)$$

Как видно, только частная производная по количеству вещества от потенциала Гиббса, *одна из всех производных* от термодинамических функций состояния, обладает особым свойством: *она не за-*

висит от количества вещества n. Т.е. *частная* производная потенциала Гиббса по *n* совпадает с *полной*. Тогда имеем:

$$\frac{\partial G}{\partial n} = g(p, T) = \mu(p, T) = \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}n}. \qquad (5.52)$$

Из (5.51) и (5.52) сразу следует выражение:

$$G = n \cdot \mu\,(p, T), \qquad (5.53)$$

раскрывающее физический смысл химического потенциала: это есть потенциал Гиббса, отнесенный к единице массы вещества.

Значение величины, отнесенное к одному молю вещества, называется *молярной*, например: молярная теплоемкость, молярный потенциал Гиббса и т.д. В силу сказанного, молярный потенциал Гиббса в химической термодинамике отождествляют с понятием химического потенциала. Молярные *величины других термодинамических функций U*, *H*, *F химическими потенциалами не являются*, поскольку их частные и полные производные не совпадают (см. выражения (5.51)).

5.2.5. Явные условия термодинамического равновесия

Выше подробно обсуждались глобальные условия определения достижения системой состояния термодинамического равновесия: экстремальность в равновесии или постоянство во время процесса той или иной термодинамической характеристической (потенциальной) функции *всей системы*. Такие условия пригодны и широко используются в теоретических исследованиях, а так же для численных расчетов равновесного состояния. Однако они все же носят скорее теоретический, чем практический характер. Поэтому найдем дополнительные, более простые, *явные условия термодинамического равновесия*, выражаемые через наиболее легко экспериментально измеряемые или рассчитываемые теоретически термодинамические параметры.

Прежде всего, заметим, что такие параметры должны быть *интенсивными* (не аддитивными) термодинамическими величинами, так как *должны характеризовать всю систему в целом и иметь физический смысл только в состоянии равновесия*. Экстенсивные (аддитивные) величины имеют свои значения для всей системы и в неравновесных условиях.

Таких величин должно быть ровно три, поскольку независимых термодинамических переменных, через которые с помощью характеристических функций можно рассчитать все остальные параметры равновесного состояния, именно три. Выполнение в каждой точке системы условия *постоянства во времени и пространстве значений трех (и только трех) интенсивных термодинамических величин*, и служит доказательством достижения состояние полного термодинамического равновесия. Две из необходимых интенсивных величин уже известны из феноменологии:

- *давление p*, постоянство которого во всех точках системы означает установление *механического равновесия*. Это условие означает отсутствие конвекции – макроскопического взаимного движения отдельных частей системы;
- *температура T*, постоянство которой во всех точках системы означает установление *теплового равновесия*. Как говорилось выше, это условие называется *нулевым законом* термодинамики. Оно означает отсутствие в системе направленных макроскопических тепловых потоков.

Двух термомеханических условий равновесия достаточно для технической термодинамики. В химической термодинамике необходимо принимать во внимание *третье условие* равновесия, которое должно отражать *отсутствие массовых потоков*, макроскопических по проявлениям, но осуществляющихся на молекулярном уровне, а именно:

- пространственных, происходящих по механизму *диффузии*;
- временных, за счет *химических реакций* и *фазовых превращений*.

Поэтому следует найти интенсивную величину, связанную с количеством вещества и остающуюся постоянной во всех точках системы при равновесии. Такой величиной является химический потенциал μ, или, что то же самое, *парциальный молярный потенциал Гиббса*. Докажем это строго математически.

Два обсуждаемых условия равновесия были установлены экспериментально, причем еще до создания термодинамики как строгой науки. Владея теперь аппаратом теоретической термодинамики, созданного Гиббсом на основе свойств потенциальных функций, эти положения легко обосновать теоретически. Покажем это на примере температуры.

Рассмотрим случай неравновесных процессов в изолированной неравновесной системе, состоящей из одного вещества. Из изолированности системы, т.е. из отсутствия взаимодействия с окружающей средой, получаем следующие условия прохождения такого процесса:

- постоянство объема V (не совершается механическая работа);
- постоянство внутренней энергии U (отсутствует теплообмен с окружающей средой);
- постоянство количества вещества n (отсутствует массообмен с окружающей средой).

В то же время в системе могут самопроизвольно проходить фазовые превращения. Фазовые превращения сопровождаются перераспределением количества числа частиц между фазами, обладающими различными физическими свойствами. При условии постоянства объема это приводит к изменению давления p в системе, выделению/поглощению тепла внутри системы, к изменению энтальпии H. И, конечно, изменяется (точнее, увеличивается) энтропия S системы в целом, по достижению максимума которой наступает равновесное состояние.

Из сказанного следует, что для математического определения условий достижения изолированной системой состояния равновесия удобно представить энтропию как функцию внутренней энергии, объема и числа молей. В этих координатах дифференциал энтропии:

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{1}{T}p\mathrm{d}V + \frac{1}{T}\mu\mathrm{d}n \qquad (5.54)$$

является полным, и именно в них следует искать условия равенства нулю соответствующих частных производных.

Выполним необходимые действия. Пусть изолированная система состоит всего из двух тел. Энтропия системы – функция аддитивная:

$$S = S_1(U_1, V_1, n_1) + S_2(U_2, V_2, n_2).$$

Из шести переменных U_1, V_1, n_1, U_2, V_2, n_2 в силу изолированности системы независимыми являются только три, поскольку:

$$\begin{aligned} U &= U_1 + U_2 = \mathrm{const}_U, \\ V &= V_1 + V_2 = \mathrm{const}_V, \end{aligned} \qquad (5.55)$$

$$n = n_1 + n_2 = \text{const}_n .$$

Выберем в качестве такой независимой переменной энергию первой подсистемы U_1. Тогда условие максимума энтропии записывается в виде:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U_1}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V,n} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_1}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V,n} +$$

$$+ \left(\frac{\partial S}{\partial U_2}\frac{\partial U_2}{\partial U_1}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V,n} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V,n} = 0,$$

отсюда:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V,n} . \qquad (5.56)$$

Этот вывод легко обобщается на случай любого числа тел, находящихся в равновесии друг с другом. Таким образом, если система находится в состоянии термодинамического равновесия, то производная энтропии по энергии для каждой из ее частей одинакова, т.е. постоянна по всей системе. Величина, обратная производной энтропии по энергии, как следует из (5.54) или (5.25), является ничем иным, как абсолютной температурой:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} . \qquad (5.57)$$

Следовательно, условие (5.56) эквивалентно феноменологическому утверждению, что температуры тел, находящихся в равновесии, равны: $T_1 = T_2$.

Из (5.57) получается связь между определением энтропии, эмпирической температурой и энергией:

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} . \qquad (5.58)$$

Поскольку внешняя работа не совершалась, $\mathrm{d}U$ может быть только вариацией (элементарным количеством) тепла: $\mathrm{d}U = \delta Q$, и тогда (5.58) превращается в классическое определение энтропии как *приведенной теплоты Клаузиуса*:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T}.$$

Аналогично из максимума энтропии можно получить и второе эмпирическое условие достижения равновесия – постоянство давления по всей системе. Третье явное необходимое условие равновесия относительно распределения вещества в закрытой системе найдем из экстремума изобарно-изотермического потенциала Гиббса G как наиболее удобной характеристической функции при заданных давлении и температуре.

Рассмотрим некоторое тело, содержащее n молей какого-либо вещества. Как и ранее, разделим тело на две части (например, фазы), содержащие соответственно n_1 и n_2 молей этого вещества. Потребуем теперь условия минимума потенциала Гиббса по отношению к распределению вещества между подсистемами, при условии постоянства температуры и давления. С учетом закона сохранения материи $n = n_1 + n_2$, имеем:

$$\left(\frac{\partial G(T, p, n)}{\partial n_1}\right)_{T,p} = \frac{\partial G_1}{\partial n_1} + \frac{\partial G_2}{\partial n_2}\frac{\partial n_2}{\partial n_1} = \frac{\partial G_1}{\partial n_1} - \frac{\partial G_2}{\partial n_2} = 0. \qquad (5.59)$$

Согласно (5.51), производная от потенциала Гиббса подсистемы по количеству вещества в ней есть его химический потенциал: уравнение (5.59) означает, что при равновесии макроскопической системы в каждой ее точке $\boldsymbol{r}$ должно выполняться условие постоянства химического потенциала:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \mu\,(p, T) = \mathrm{const}\,(\boldsymbol{r}), \qquad (5.60)$$

которое и есть искомое третье явное условие достижения состояния полного термодинамического равновесия.

Если веществ (сортов молекул) в системе много, то условие типа (5.60) выполняется для каждого из них:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \mu_i\,(p, T) = \mathrm{const}_i\,(\boldsymbol{r}). \qquad (5.61)$$

Выполнение условий (5.61) указывает на то, что в системе наступило массовое равновесие – в ней больше не идут химические

реакции и фазовые превращения одного вещества в другое, не идет изменение концентраций веществ за счет диффузии. По-другому: выполнение этих условий означает отсутствие *макроскопических* потоков вещества во времени и пространстве, которые могли бы происходить *за счет процессов на микроуровне*.

Но равновесие здесь, конечно, динамическое: обмен частицами между фазами и химическими формами на молекулярном и атомном уровнях идет непрерывно. Можно утверждать, что за достаточно большое время любой атом побывает не только в любой точке пространства системы, но и во всех химических сочетаниях (соединениях) с другими атомами. С помощью этих обменных процессов на микроуровне собственно и поддерживается состояние равновесия, при котором массовые количества различных фаз и химических форм молекул остаются постоянными в каждый момент времени. Название «*химический потенциал*» и введено Гиббсом в связи с тем, что именно он играет превалирующую роль в определении равновесий в системах с химическими реакциями и фазовыми превращениями.

Химический потенциал каждой части системы есть функция не только температуры и давления, но также параметров силовых полей. В частности, химический потенциал вещества зависит от его агрегатного и химического состояния вещества, которые определяют силовое воздействие на атомы и молекулы веществ. При прохождении физико-химических превращений частицы (атомы или молекулы) переходят из силовых полей одного вещества в силовые поля другого *в направлении уменьшения* их химического потенциала. При установлении химического равновесия химические потенциалы всех одинаковых частиц (атомов и молекул) становятся равными между собой. Нахождения тем или иным математическим способом условия постоянства химических потенциалов и составляет сущность современной *прикладной термодинамики*.

В заключение подчеркнем методологическую важность полученных результатов. А именно то, что исходя из *первого принципа* максимума энтропии (минимум потенциала Гиббса есть его следствие в изобарно-изотермических системах) с помощью формальных методов математического анализа найдены условия, удобные для реального определения нахождения системы в состоянии термодинамического равновесия, а именно: постоянство температуры,

давления и химических потенциалов. Другими словами, показано, что термодинамика основана на небольшом числе постулатов, из которых все остальные положения можно вывести путем логических рассуждений и математических преобразований.

5.3. Прикладная термохимия

5.3.1. Теплоемкость

Рассмотрим еще одну термодинамическую характеристику – теплоемкость. Теплоемкость веществ определяется как количество тепла, получаемое телом для повышения его температуры на один градус: $c = \delta Q/\mathrm{d}T$.[1] Это количество тепла может быть различным (но всегда положительным!) при проведении нагрева в разных условиях. Из возможных вариантов предельными являются два.

Пусть тело нагревается при постоянном объеме и имеет твердые недеформируемые стенки (рис. 5.3). В этом случае тело не может совершать механической работы, и понятия физического тела и термодинамической системы совпадают.

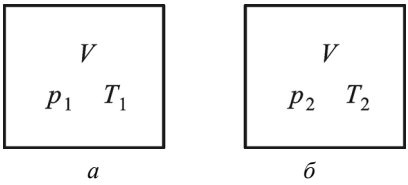


Рис. 5.3. Изохорный нагрев термодинамической системы (при условии сохранения объема постоянным): *а* – исходное состояние; *б* – конечное состояние

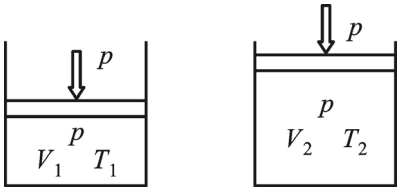
Здесь все полученное за время $\mathrm{d}\tau$ элементарное количество тепла δQ идет на изменение только внутренней энергии $\mathrm{d}U$ за счет изменения температуры на величину $\mathrm{d}T$: $\delta Q = \mathrm{d}U$. Тогда имеем определение теплоемкости c_V *при постоянном объеме*:

$$c_V(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V . \qquad (5.62)$$

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ. Т. 1. П. 3.7.2.

Теплоемкость является фундаментальной физической характеристикой конкретного вещества.

Рассмотрим теперь процесс получения системой тепловой энергии, происходящий при сохранении давления – изобарный процесс (рис. 5.4).



а *б*

Рис. 5.4. Изобарный нагрев термодинамической системы: *а* – исходное состояние; *б* – конечное состояние

В этом случае система термически расширяется, изменяет объем и тем самым механически взаимодействует с окружающей средой. Поэтому полученное системой элементарное количество тепла δQ идет как на изменение внутренней энергии $\mathrm{d}U$, так и на совершение системой механической работы $p\ \mathrm{d}V$:

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p \cdot \mathrm{d}V = \mathrm{d}H.$$

Теплоемкостью *при постоянном давлении* c_p называют производную от энтальпии по температуре:

$$c_P(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p. \qquad (5.63)$$

Следует обратить особое внимание на то, что теплоемкость при постоянном давлении не является истинной физической характеристикой тела как физического вещества, поскольку в определение c_p входит и характеристика процесса, совершаемого над телом как физической системой.

Установим взаимосвязь c_p и c_V. Для этого запишем:

$$c_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial(U + pV)}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial(pV)}{\partial T} = c_V + p\frac{\partial V}{\partial T}.$$

Поскольку всегда и $p > 0$, и $\partial V/\partial T > 0$, то c_p всегда больше c_V. Это очевидно и физически, поскольку при постоянном давлении объем тела при нагреве увеличивается, и получаемое телом тепло

расходуется не только на увеличение внутренней энергии (c_V – составляющая), но и на совершение работы (p–V составляющая).

Для конденсированных тел коэффициент термического расширения $\partial V/\partial T$ значительно меньше единицы. Поэтому при небольших давлениях для таких тел $c_p \approx c_V$, и здесь на практике часто можно ограничиться понятием просто теплоемкости. Истинная взаимосвязь c_p и c_V для конденсированного состояния имеет вид:

$$c_P - c_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = T\beta^2\frac{V}{\gamma},$$

где β – коэффициент объемного расширения; γ – сжимаемость, V – молярный (атомный) объем. Для связи c_p с c_V в твердых телах существует и более простые полуэмпирические закономерности.

Для идеальных газов, как известно из курса общей физики, уравнение состояния для одного моля газа записывается: $p \cdot V = \mathrm{R} \cdot T$. Тогда из (5.63) находим:

$$\begin{aligned} c_p(T) &= \frac{\partial(U+pV)}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial(pV)}{\partial T} = \\ &= \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial(\mathrm{R}T)}{\partial T} = c_V(T) + \mathrm{R}. \end{aligned} \qquad (5.64)$$

Поскольку R – универсальная газовая постоянная, то связь c_p и c_V вполне однозначна. Поэтому теплоемкость газовых систем при постоянном давлении c_p можно условно считать так же и физической характеристикой тела, вещества. Более того, на практике сложилась ситуация, что для газов чаще всего измеряют, табулируют и фактически считают истинной физической характеристикой именно c_p. Если говорить строго, физически это неправильно, но, как видно из (5.64), вполне допустимо практически.

Зависимость теплоемкости от температуры – уникальное физическое свойство каждого индивидуального вещества, его фундаментальная характеристика. Теплоемкость веществ, т.е. свойство тела поглощать тепло, связано в общем случае с поступательным и вращательным движением частиц, а так же с возбуждением коле-

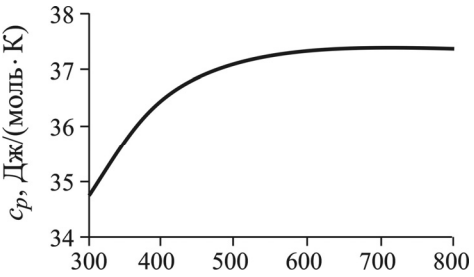


Рис. 5.5. Зависимость теплоемкости газообразного As_2 от температуры

баний составляющих его молекул и атомов. С ростом температуры возбуждается все большее количество колебательных и вращательных уровней. Поэтому теплоемкость монотонно увеличивается с температурой. Пример реальной температурной зависимости теплоемкости газа показан на рис. 5.5.

Значения теплоемкости можно оценить исходя из теоретических квантово-статистических соображений. Однако отметим, что сегодня с необходимой для современных прикладных расчетов степенью точности величина теплоемкости может быть определена только экспериментально. Результаты измерений при разных температурах аппроксимируют степенными полиномами, передающими температурную зависимость теплоемкости. Коэффициенты полиномов заносят в справочники термохимических величин.

5.3.2. Влияние температуры на термодинамические функции

Зная функциональную зависимость теплоемкости от температуры, можно рассчитать значения других термодинамических функций или, по крайней мере, их изменение с температурой. Например, согласно теореме Нернста, гласящей, что энтропия при абсолютном нуле равна нулю, для значения энтропии любого вещества при произвольной температуре получаем формулу:

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = 0 + \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{c_p(T)\mathrm{d}T}{T},$$

т.е., зная температурную зависимость теплоемкости, можно рассчитать *абсолютное значение* энтропии. Поскольку теплоемкость есть строго положительная величина, то энтропия есть монотонно возрастающая функция температуры. Пример реальной температурной

зависимости энтропии конкретного вещества показан на рис. 5.6. Сплошные линии отражают нормальный, равновесный, ход температурной зависимости функции. Пунктиром показана зависимость энтропии для метастабильных состояний.

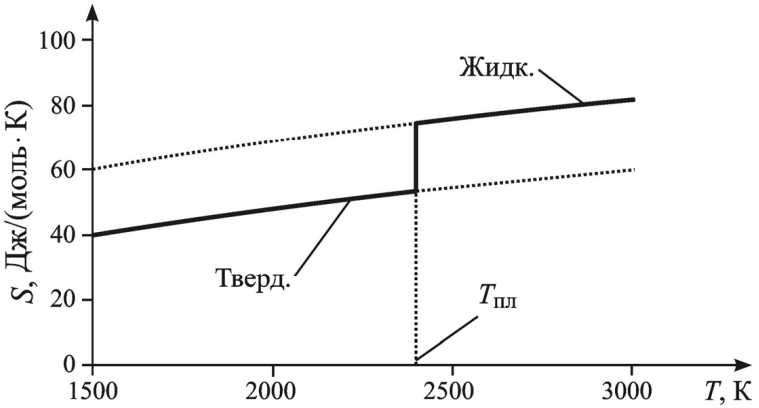


Рис. 5.6. Зависимость молярной энтропии твердого и жидкого бора от температуры

Из формулы $H = U + pV$ следует, что энтальпия H линейно связана с внутренней энергией U. Следовательно, она так же не имеет естественного начала отсчета. Поэтому вычислить энтальпию какого-либо вещества, или энтальпию термодинамической системы в целом, *можно только с точностью до константы*. К аналогичному выводу можно прийти и для потенциала Гиббса G, и приведенного потенциала Ф, и потенциала Гельмгольца F. Точно можно рассчитать только изменение этих функций с изменением температуры. Действительно, для энтальпии имеем:

$$H(T) \quad = H(0) + \int_0^T \delta Q = H(0) + \int_0^T c_p(T)\mathrm{d}T$$

или, что то же самое:

$$H(T) - H(0) = \Delta H(T) = \int_0^T c_p(T)\mathrm{d}T\,,$$

где $H(0)$ – постоянная интегрирования. По физическому смыслу это энтальпия при абсолютном нуле, которая не может иметь строго определенного значения.

По той же причине, что и энтропия, энтальпия так же есть *монотонно возрастающая функция температуры*. Пример реальной зависимости изменения значения энтальпии с температурой для конкретного вещества показан на рис. 5.7.

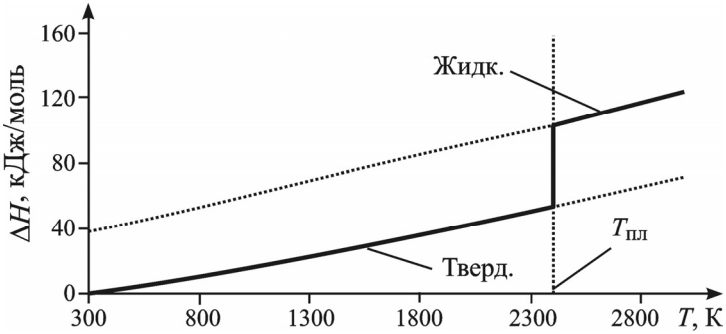


Рис. 5.7. Зависимость молярной энтальпии твердого и жидкого бора от температуры

Вычислим полный дифференциал изобарно-изотермического потенциала Гиббса, используя его определение (5.21):

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = \mathrm{d}(U + pV) - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = \\ = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T.$$

Поскольку $\mathrm{d}U = \delta Q - p\mathrm{d}V = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$, то окончательно имеем:

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T. \qquad (5.65)$$

Откуда, исходя из понятия полного дифференциала, получаем:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T}. \qquad (5.66)$$

Поскольку энтропия, теплоемкость и температура положительны, то из (5.66) сразу следует, что при постоянном давлении первая и вторая производные потенциала Гиббса по температуре всегда отрицательны. Следовательно, потенциал Гиббса (и Гельмгольца) с ростом температуры всегда монотонно уменьшается, а его график

всегда представляет монотонную выпуклую кривую. В качестве примера на рис. 5.8 показано изменение значений потенциалов с температурой для твердого и жидкого бора.

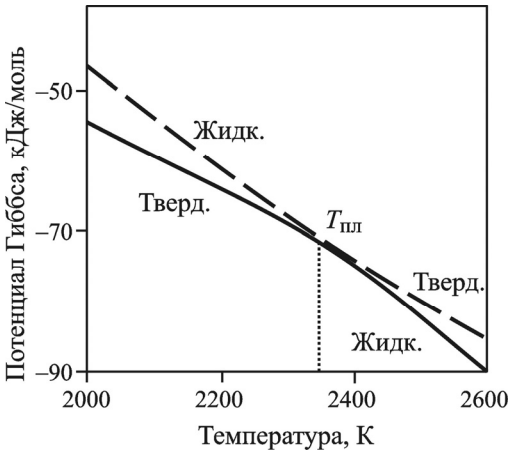


Рис. 5.8. Зависимость от температуры величины молярного потенциала Гиббса для бора в твердом и жидком состоянии

5.3.3. Влияние давления на термодинамические величины

Энтальпия H как свойство, связанное в основном с внутренней структурой молекул, практически не зависит от давления – механической силы, которая всегда много меньше взаимодействия атомов внутри молекул. С достаточно высокой степенью точности можно принимать, что $H(T) \approx H^\circ(T)$, где $H^\circ(T)$ – энтальпия чистого вещества при нормальном атмосферном давлении (1 атм), что условно обозначено верхним индексом «°». Исключения составляют процессы, проводимые при сверхвысоких давлениях (например, при синтезе алмазов или взрыве), когда учитывать зависимость энтальпии от давления необходимо.

Можно считать, что из-за практической несжимаемости не зависит от давления и энтропия S конденсированных тел. Причиной малой сжимаемости является тот факт, что частицы в конденсированных телах уже находятся под воздействием огромных межмолекулярных сил, из-за наличия которых они, собственно, и являются конденсированными. Любое осуществимое в земных условиях внешнее давление мало изменяет расстояние между молекулами, которое и сказывается, в конечном счете, на величине

объема тела $\left(\frac{dV}{dp} << 1\right)$, а с ним и на абсолютной энтропии. Поэтому для конденсированных веществ без большой погрешности можно считать:

$$S(T) \approx S^{\circ}(T),\ U(T) \approx U^{\circ}(T),$$

$$F(T) \approx G(T) \approx G^{\circ}(T).$$

Для газов, веществ легко сжимаемых, энтропия весьма существенно зависит от давления и объема системы. Рассмотрим процесс изотермического изменения давления с одновременным изменением объема. Для простоты возьмем один моль идеального газа. За начальное условие примем состояние при некоторой температуре T с давлением p°, которому соответствует значение энтропии $S^{\circ}(T)$. За конечное состояние примем состояние с некоторым произвольным давлением p и той же температурой T. Тогда, используя уравнение состояния идеального газа $pV = \mathrm{R}T$, для работы W, произведенной изотермически (T = const), получаем:

$$W = \int_{p^{\circ}}^{p} V(p)\mathrm{d}p = \int_{p^{\circ}}^{p} \frac{\mathrm{R}T}{p}\mathrm{d}p = \mathrm{R}T\ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right).$$

Поскольку рассматривается изотермический процесс, то изменения внутренней энергии U в системе не происходит: выделившееся или поглотившееся тепло будет отдано или получено из окружающей среды, что и скомпенсирует временное изменение внутренней энергии. Следовательно, сумма полученных работы и тепла равна нулю: $W + \Delta Q = 0$ или $\Delta Q = -W$, откуда:

$$S_T - S_T^{\circ} = \frac{\Delta Q}{T} = -\frac{W}{T} = -\mathrm{R}\cdot\ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right).$$

Для абсолютного значения энтропии газа при произвольном давлении p, отличающегося от начального p°, имеем:

$$S_T = S_T^{\circ} - \mathrm{R}\cdot\ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) \qquad (5.67)$$

Как отмечалось выше, энтальпия и энтропия конденсированных веществ слабо зависят от давления. Поэтому для таких тел для расчета свободной энергии Гиббса можно использовать формулу:

$$G(T)_{\text{cond}} = H(T) - T \cdot S(T) \approx H°(T) - T \cdot S°(T) = G°(T).$$

Для идеальных газов энтропия существенно зависит от давления (см. формулу (5.67)). Поэтому их изобарно-изотермический потенциал так же зависит от давления:

$$G(T)_{gas} = H_T^{\circ} - T \cdot \left[S_T^{\circ} - \mathrm{R} \ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) \right] = G_T^{\circ} + \mathrm{R}T \ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) \quad (5.68)$$

по логарифмическому закону.

5.3.4. Стандарты термодинамики

Выше было установлено, что внутренняя энергия U не имеет естественного начала отсчета, и ее абсолютного значения просто не существует. Это утверждение справедливо для всех остальных термодинамических потенциалов, которые линейно связаны с внутренней энергией:

$$\begin{gathered} H = U + pV; \quad F = U - TS; \\ G = H - TS = U - TS + pV; \\ \Phi = -G/T = S - H/T = S - (U + pV)/T. \end{gathered} \quad (5.69)$$

Следовательно, значения U, H, F, G и Φ из-за неопределенности начала отсчета можно установить только с точностью до констант.

Этот факт не приводит к принципиальным осложнениям, так как для решения всех прикладных задач достаточно знать изменение величин термодинамических функций при вариациях температуры, давления, объема при прохождении фазовых и химических превращений. Но для возможности проведения реальных вычислений потребовалось принять определенные договоренности (стандарты) об однозначном выборе некоторых констант и установить единые правила расчета начальных значений термодинамических функций для всех веществ, встречающихся в природе.

В силу соотношений (5.69) это достаточно сделать только для одной из приведенных там функций. Реально было унифицировано начало отсчета значений энтальпии. Сделано это приданием нулевого значения энтальпиям определенных веществ в определенных состояниях при точно оговоренных физических условиях, которые

носят название стандартных условий, стандартных веществ и стандартных состояний.

Ниже приводится наиболее распространенный набор обсуждаемых договоренностей, рекомендованный Международной комиссией по термодинамике Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Данный набор может быть назван *стандартами термодинамики* как практически установившийся в современной литературе по химической термодинамике.

Стандартные условия. Самое распространенное стандартное физическое условие соответствует температуре 298,15 К (25 °С) и давлению в 1 физическую атмосферу (1,01325 бар). Считается, что такие условия наиболее соответствуют реальным физическим условиям в химических лабораториях, в которых проводятся термохимические измерения.

Стандартные вещества. В природе все обособленные, самостоятельные вещества, называемые в термодинамике *индивидуальными*, состоят или из чистых элементов таблицы Д.И. Менделеева, или получаются по химическим реакциям между ними. Поэтому достаточным условием для установления системы отсчета термодинамических величин является выбор определенных значений для какой-либо одной термодинамической функции только для химических элементов как стандартных веществ.

Стандартные состояния. Как правило, за такое состояние выбирается наиболее стабильная при стандартных условиях форма существования (агрегатное состояние, молекулярная форма) элемента. Например: твердые свинец или α-форма твердого урана, β-форма (графит) для углерода, жидкие ртуть и бром, двухатомные молекулы газообразных водорода или кислорода, одноатомные благородные газы и т.п. Исключение составляет лишь фосфор, для которого в качестве стандартного состояния обычно выбирается состояние белого, а не более стабильного красного фосфора.

Стандартные свойства. Для всех индивидуальных, а не только стандартных, веществ принимается:

• вещества обладают стандартными свойствами, когда находятся в чистом виде;

• стандартные свойства газов соответствуют их состоянию идеального газа при стандартном давлении 1 атм;

• для веществ в растворах за стандартные свойства обычно принимаются их свойства в состоянии чистого вещества.

В соответствии со сложившейся мировой практикой, ИЮПАК рекомендовала принять, что стандартные энтальпии ΔH°_{298} всех элементов в их стандартных состояниях равны нулю при стандартных температуре и давлении.

Все остальные индивидуальные вещества рассматриваются как химические соединения, полученные по реакциям между стандартными веществами в их стандартном состоянии. Тем самым, за начало отсчета энтальпий для химических соединений (а так же для элементов в нестандартных состояниях) берется значение энтальпии реакции их образования из стандартных веществ, как бы проведенной при стандартных условиях. На самом деле, конечно, экспериментально определяется тепловой эффект (энтальпия) реакции в реальных условиях, а затем пересчитывается на стандартные условия. Эта величина и принимается за *стандартную энтальпию образования* химического соединения.

Стандартные обозначения. Для обозначения какой-либо термодинамической функции *чистого* вещества, рассчитываемой от стандартного состояния *при стандартном давлении* и называемой поэтому *стандартной функцией* (или свойством), используется верхний правый индекс «°» у символа. Так, стандартная абсолютная энтропия обозначается S°. Тот факт, что неабсолютные термодинамические функции *отсчитываются*, обозначаются знаком «Δ» перед символом функции: ΔH°, ΔG°, $\Delta\Phi^{\circ}$, ΔF°.

Повторим, что за *стандартные энтальпии* индивидуальных веществ принимаются теплоты их образования по химическим реакциям из стандартных веществ в стандартном состоянии. По-английски «*образование*, *получение*» – «*formation*», поэтому *не абсолютные* термодинамические функции иногда обозначают с использованием нижнего левого индекса «*f*»: $\Delta_f H^{\circ}$, $\Delta_f G^{\circ}$, $\Delta_f\Phi^{\circ}$, $\Delta_f F^{\circ}$. Но обычно этого не делают. Более того, в материаловедении обычно опускают и знак «Δ» перед символами энергий Гиббса и Гельмгольца, характеризующих *вещество*: G°, F°. Этот символ используют в характеристиках процессов. Например, плавления $\Delta G_{\text{пл}}$, $\Delta F_{\text{пл}}$, испарения $\Delta G_{\text{исп}}$, $\Delta F_{\text{исп}}$.

Температуру, которой соответствует значение функции, часто приводят в виде нижнего индекса. Например, *стандартная энтальпия* (*образования*) вещества при 298,15 К обозначается как ΔH°_{298}. При произвольной температуре она может обозначаться, по желанию, ΔH°_{T} или $\Delta H^{\circ}(T)$.

При практических расчетах следует помнить, что в термодинамике за стандарт принято следующее правило знаков для характеристики энтальпии. Если при образовании химического соединения тепло выделяется, выбирается знак «минус» – тепло теряется для системы при изотермическом проведении процесса. Если для образования химического соединения тепло поглощается, выбирается знак «плюс» – тепло подводится к системе из окружающей среды для сохранения изотермичности.

5.3.5. Термохимические справочники

Стандартные свойства веществ при стандартных условиях – стандартные термодинамические функции – сводятся в таблицы термохимических величин и публикуются как *справочники термохимических величин индивидуальных веществ*.

Все термохимические данные получаются сегодня в основном экспериментально. Различные тепловые явления и процессы исследуют при тех температурах и давлениях, при которых они реально идут. Затем полученные численные характеристики пересчитывают через интегралы от теплоемкости на значения, которые получились бы, если изучаемые процессы проходили бы в стандартных условиях и из стандартных веществ. Отсюда видна особая роль теплоемкости среди реально измеряемых и табулируемых величин: теплоемкость надо знать особо точно.

Изобарные процессы – наиболее часто встречающиеся в реальности. Технологические процессы для упрощения конструкции стремятся проводить в аппаратах, сообщающихся с атмосферой. Поэтому в справочниках публикуются обычно значения теплоемкости c_p, а не c_V. Это же замечание справедливо и в отношении стандартных значений энтальпий ΔH° и внутренних энергий.

В справочниках на бумажных носителях (проще говоря, в книгах) для описания температурной зависимости теплоемкости при

средних температурах (от комнатной до 1500–2000 К), обычно используется трехчленный полином вида:

$$c_p = a + b \cdot T + \frac{c'}{T^2}, \qquad (5.70)$$

где a, b, c' – постоянные.

Коэффициенты полинома не несут какого-либо физического смысла. При более высоких температурах линейный член начинает играть превалирующую роль. Рассчитываемое значение теплоемкости становится неправильным, а ход температурной кривой – нефизичным. Поэтому для описания температурной зависимости теплоемкости одного вещества часто используют несколько полиномов типа (5.70) с разными значениями коэффициентов. Каждый из таких полиномов справедлив только в своем, *формально математическом*, температурном интервале. Их нельзя использовать для экстраполяционных расчетов термодинамических свойств веществ.

В старых изданиях справочников и периодической литературе иногда встречается иной вид трехчленного полинома для теплоемкости, а именно – параболический:

$$c_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2.$$

Этот вид полинома справедлив при температурах порядка комнатных и в значительно более узком температурном интервале, чем полином вида (5.70).

Для органических соединений часто используется член с кубическим членом зависимости температуры. Поэтому общим видом температурной зависимости теплоемкости, охватывающей все варианты записи, является пятичленный полином в виде:

$$c_p(T) = a + b \cdot T + c'/T^2 + c \cdot T^2 + d \cdot T^3. \qquad (5.71)$$

Именно эта максимально сложная форма полинома для теплоемкости обычно и учитывается при создании электронных баз данных на долговременных носителях информации ЭВМ.

В справочниках значения *стандартных молярных энтальпий образования*, обозначаемых ΔH°_{298}, приводятся в *килоджоулях* или *килокалориях* из-за обычно больших значений тепловых эффектов реакций. Заметим так же, что для подавляющего большинства реакций образования значения их тепловых эффектов отрицательны –

тепло при получении веществ из элементов (синтезе) обычно выделяется. Поэтому следует обратить особое внимание на то, что *в большинстве справочников* в таблицах приведены значения энтальпий образования, взятые *с обратным знаком*, т.е. «$-\Delta_f H^{\circ}_{298}$».

Третьей обязательной величиной, помещаемой в справочники, является *стандартная молярная абсолютная энтропия* S°_{298}. Казалось бы, в этом нет необходимости, ибо при абсолютном нуле она для веществ, находящихся в равновесии, равна нулю. Это условие и должно было бы стать естественным практическим началом отсчета для численных расчетов энтропии реальных веществ. Однако при абсолютном нуле в равновесии находятся только твердые кристаллические вещества. Все остальные индивидуальные вещества, если формально считать их существующими и при абсолютном нуле температур, *не находятся в состоянии термодинамического равновесия*. В таких виртуальных (при 0 К) веществах при охлаждении не прошли процессы конденсации (для газов), или не произошло упорядочение расположения атомов для формирования кристаллической структуры (для жидкостей и аморфных тел). Для них энтропия при 0 К не равна нулю; их значения все равно пришлось бы табулировать. Кроме того, при температурах ниже комнатной зависимость теплоемкости от температуры носит сложный характер (за исключением очень низких температур), не имеющий описания элементарной математической формой. Для преодоления этих технических трудностей и для единообразия системы отсчета значения абсолютных энтропий в *справочниках термохимических величин* всегда приводятся при той же температуре (298,15 К), что и энтальпия.

При расчетах на ЭВМ с использованием машиночитаемых баз данных в качестве первичной термохимической информации используют несколько иной тип данных – коэффициенты полинома, отражающего температурную зависимость приведенного потенциала:

$$\Delta\Phi^{\circ}_T = S^{\circ}_T - \frac{\Delta H^{\circ}_T}{T}.$$

Поскольку в приведенный потенциал входят как энтропийный, так и энтальпийный члены, то в нем содержится вся информация,

необходимая для полных термохимических расчетов. При этом в базах данных хранят коэффициенты φ ряда:

$$\Delta\Phi_T^{\circ} = \varphi_1 + \varphi_2 \cdot \ln T + \varphi_3/T^2 + \varphi_4/T + \varphi_5 \cdot T + \varphi_6 \cdot T^2 + \varphi_7 \cdot T^3,$$

соответствующего пятичленному ряду (5.71) для теплоемкости. Эти коэффициенты получаются из стандартных энтропии, энтальпии и полинома для теплоемкости выполнением ряда интегрирований, и последующей группировке свободных членов:

$$\varphi_1 = S_{298}^{\circ} - a \cdot [\ln(298) + 1] + (c'/2)/298^2 - b \cdot 298 - (c/2) \cdot 298^2 - (d/3) \cdot 298^3;$$

$$\varphi_2 = a;$$

$$\varphi_3 = c'/2;$$

$$\varphi_4 = -\Delta H_{298}^{\circ} + a \cdot 298 - c'/298 + (b/2) \cdot 298^2 + (c/3) \cdot 298^3 + (d/4) \cdot 298^4;$$

$$\varphi_5 = b/2;$$

$$\varphi_6 = c/6;$$

$$\varphi_7 = d/12.$$

Естественно, коэффициенты φ_i могут использоваться и для обратной задачи – для вычисления значений всех других термодинамических функций:

$$\Delta G_T^{\circ} = -\varphi_1 \cdot T - \varphi_2 T \cdot \ln T - \varphi_3/T - \varphi_4 - \varphi_5 \cdot T^2 - \varphi_6 \cdot T^3 - \varphi_7 \cdot T^4;$$

$$S_T^{\circ} = \varphi_1 + \varphi_2 \cdot (\ln T + 1) - \varphi_3/T^2 + 2 \cdot \varphi_5 \cdot T + 3 \cdot \varphi_6 \cdot T^2 + 4 \cdot \varphi_7 \cdot T^3;$$

$$\Delta H_T^{\circ} = \varphi_2 \cdot T - 2 \cdot \varphi_3/T - \varphi_4 + \varphi_5 \cdot T^2 + 2 \cdot \varphi_6 \cdot T^3 + 3 \cdot \varphi_7 \cdot T^4;$$

$$c_p(T) = \varphi_2 + 2 \cdot \varphi_3/T^2 + 2 \cdot \varphi_5 \cdot T + 6 \cdot \varphi_6 \cdot T^2 + 12 \cdot \varphi_7 \cdot T^3,$$

что и делается при компьютерных расчетах. Сами коэффициенты φ_i физического смысла не имеют.

5.4. Фазовые равновесия

5.4.1. Общие понятия о фазах и фазовых равновесиях

Термодинамическая система в общем случае состоит из набора различных веществ. Определяющим признаком вещества является то, что оно состоит из частиц (молекул, или, в случае чистых элементов, из атомов) своего определенного сорта. Вещества, образу-

ющие систему, обычно называют *компонентами* системы. В произвольных условиях вещества (компоненты) могут быть в различных *агрегатных* состояниях: твердом, жидком или газообразном. В твердом состоянии вещество может так же иметь различную кристаллическую структуру; тогда говорят о его различных *полиморфных* модификациях. Вещество так же может быть в состоянии растворов, причем с разными равновесными концентрациями в разных растворителях. Обобщающим названием всех таких возможных состояний будет понятие *фазовое состояние* вещества. В термодинамике **под *фазой*[1] понимается**:

однородная макроскопическая часть системы, обладающая одинаковыми свойствами (по крайней мере, составом (компонентами) и агрегатным состоянием) во всех ее точках и имеющая четко выраженную границу раздела с другими фазами.

Система, состоящая только из одной фазы, является однородной и называется *гомогенной*. Система из двух и более фаз неоднородна и называется *гетерогенной*.

Если фазы, соприкасающиеся между собой, могут одновременно сосуществовать без изменения сколь угодно долго, то говорят о *фазовом равновесии*.

Вещество в разных агрегатных состояниях обладает различными термодинамическими свойствами, поэтому в каждом из них оно должно носить название *индивидуального вещества*. Очевидно, что *число индивидуальных веществ* в равновесной системе *всегда больше* или, в крайнем случае, равно *числу компонентов*.

Между индивидуальными веществами в процессе установления равновесия могут проходить химические реакции или осуществляться фазовые переходы. При фазовых превращениях перестраиваются (*полиморфные превращения*), разрушаются (*плавление*) или создаются (*кристаллизация*) кристаллические структуры, разрываются или создаются межмолекулярные связи (*испарение*, *сублимация*), но остаются неизменными внутримолекулярные связи. При химических реакциях изменяются внутримолекулярные связи.

Общим названием для химических реакций (химическое явление) и фазовых переходов (физическое явление) будет *физико-*

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ. Т. 1. П. 3.3.1.

химические превращения. Во время таких физико-химических процессов, из-за перестройки атомных структур при превращении одного вещества в другое, осуществляются взаимные переходы тепловой энергии и энергии межатомного взаимодействия. За счет этого *изменяются количества* индивидуальных веществ, а с ними энтальпия и энтропия системы в целом. Именно эти процессы, связанные с изменением количеств веществ, и приводят к достижению сложной системой максимума ее энтропии и наступлению состояния равновесия после получения некоторого внешнего воздействия (изменения температуры T, давления p, объема V, состава n). Естественно, что здесь при расчете энтропии необходимо учесть и появляющиеся внутренние источники/стоки тепла (скрытой теплоты). Для процессов при постоянном давлении преобразование энергии межатомного взаимодействия в тепло для всей системы определяется значением изменения суммарной энтальпии $\Sigma\Delta H_i \cdot \Delta n_i$.

Явления, связанные с фазовыми и химическими равновесиями, служат основой всех технологических процессов получения требуемых материалов. Процессы, основанные на фазовых равновесиях, входят в группу физических процессов. Равновесие *жидкость–пар* используется в процессах глубокой очистки веществ, таких как дистилляция и ректификация, а так же для легирования из паровой фазы при выращивании монокристаллов полупроводников из расплавов. Равновесие *твердое–пар* используется при отжиге полупроводниковых соединений; равновесие *жидкость–твердое* – во всех процессах выращивания монокристаллов из расплавов и эпитаксиальных слоев из растворов–расплавов, при сверхглубокой очистке металлов.

Названные выше равновесия являются *двухфазными*. Достаточно широко в технологии материалов ядерной энергетики и полупроводниковой технологии используются и *трехфазные* равновесия типа *твердое–жидкость–пар* (например, при синтезе разлагающихся соединений и выращивании их монокристаллов из расплавов). Собственно, поэтому и будет уделяться большое внимание фазовым равновесиям как основе многих металлургических процессов.

Простейшим примером равновесного состояния является однокомпонентная система (из одного вещества), полностью состоящая

из единственной фазы. Возможных вариантов такого состояния существует всего три:

- твердое из одной полиморфной модификации;
- жидкое;
- газообразное.

Методика теоретического определения, в каком именно фазовом состоянии находится вещество при конкретных условиях, достаточно очевидна. Для этого необходимо для всех известных агрегатных состояний вещества вычислить при заданных условиях величину потенциала Гиббса, приходящуюся на один моль (т.е. – химический потенциал), и выбрать фазу, соответствующую его наименьшему значению. В табл. 5.2 приведены значения потенциала для одного моля твердых α- и β-фаз тория (Th) и его жидкости.

Таблица 5.2

Значения молярных потенциалов Гиббса в кДж/моль для некоторых фазовых состояний тория

Фаза	Температура, К		
	1500	1750	2250
Твердая α	**–88,57**	–138,76	–194,59
Твердая β	–87,55	**–138,97**	–195,65
Жидкость	–83,89	–137,24	**–197,26**

Очевидно, что при 1500 К торий находится в α-форме, при 1750 К в β-форме, и при 2250 К – в виде жидкости. Термодинамически устойчивые формы Th в табл. 5.2 выделены жирным текстом.

Вещество в каждом из своих агрегатных состояний устойчиво существует в некотором температурном интервале. Наглядно выделить такие области температур легче всего из графиков, на которых изображаются температурные зависимости значений молярного потенциала Гиббса для разных агрегатных состояний в количестве на 1 моль вещества. Естественно, что устойчивые формы соответствуют самым нижним участкам кривых. В качестве примера можно использовать рис. 5.8, где показано изменение с температурой реальных значений потенциалов Гиббса для твердого и жидкого бора. До температуры 2348 К бор находится в твердом состоянии, при более высоких температурах – в виде жидкости.

Пересечение кривых для разных состояний означает, что две или более фаз имеют одно и то же значение молярного потенциала Гиббса. Следовательно, эти фазы равноправны с точки зрения возможности существования и могут находиться в состоянии термодинамического равновесия. Такие фазы *сосуществуют* друг с другом бесконечно долго, не изменяя своего количества. Сразу подчеркнем, что из равенства потенциалов можно сделать вывод только о самом *факте равновесия*, но нельзя сказать, в каких *количествах* эти фазы присутствуют. Для этого необходимо также знать содержание энтальпии.

5.4.2. Однокомпонентные системы. Фазовые переходы

Остановимся более подробно на свойствах однокомпонентных систем. В них могут устанавливаться только фазовые равновесия: между различными агрегатными или полиморфными состояниями идут чисто физические, а не химические процессы.

Напомним условия равновесия двух фаз (*I* и *II*) друг с другом. Как для любых находящихся в равновесии тел, в обеих фазах должны быть равны температуры: $T^{\mathrm{I}} = T^{\mathrm{II}}$, давления: $p^{\mathrm{I}} = p^{\mathrm{II}}$ и химические потенциалы веществ: $\mu^{\mathrm{I}} = \mu^{\mathrm{II}}$.

Графическим изображением потенциалов $\mu(T, p)$ как функций давления и температуры (рис. 5.9) являются поверхности. В равновесии, обозначая равные друг другу температуры и давления обеих фаз через T и p, получим уже уравнение линии в плоскости (p,T):

$$\mu^{\mathrm{I}}(T, p) = \mu^{\mathrm{II}}(T, p) \qquad (5.72)$$

как пересечение двух поверхностей.

Из (5.72) следует, что давление и температура находящихся в равновесии фаз выражаются как неявные функции друг друга. Это означает, что две фазы одного вещества могут находиться в равновесии только при взаимосвязанных давлении и температуре. Задание одной из этих величин вполне определяет вторую. Или, по-другому, *фазовый переход*, происходящий равновесно и осуществляемый при постоянном давлении, *проходит только при постоянной температуре*.

Если откладывать на осях координат давление p и температуру T, то точки, в которых возможно равновесие фаз, лежат на неко-

торой линии – кривой равновесия фаз (см. рис. 5.9). **Точки, лежащие вне этой кривой, представляют собой однородные однофазные состояния тела.** Поэтому кривую равновесия фаз можно так же назвать графическим изображением линии сосуществования двух фаз, или изображением границы области существования каждой из фаз.

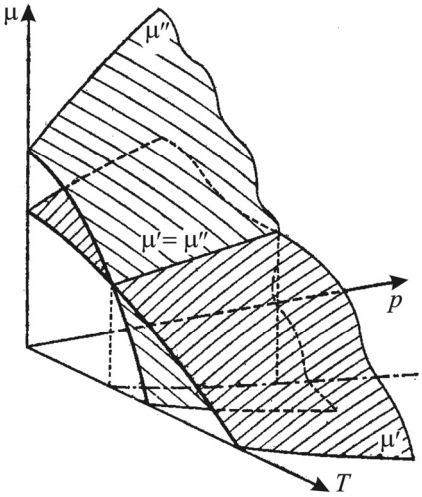


Рис. 5.9. Графическое изображение двухфазного равновесия в координатах $\{T, p, \mu\}$

Графические отображения фазовых равновесий называют *диаграммами состояния* системы.[1] Каждой точке на диаграмме состояния соответствует свое состояние системы. Такие произвольные точки на диаграммах состояния, так же как и точки в математическом фазовом пространстве, называют *фигуративными точками*. Если тело подвергается какому-либо внешнему воздействию (например, подают или отнимают тепло), то его состояние изменяется со временем. Это находит отражение в изменении положения его фигуративной точки на диаграмме состояния: фигуративная точка описывает некоторую траекторию, например, в координатах $\{p, T\}$.

При изменении состояния тела по траектории, пересекающей кривую равновесия в координатах $\{p, T\}$, в точке пересечения начинает происходить переход вещества из одной фазы в другую, т.е. происходит разделение тела на две части – две фазы. При продолжении воздействия количество одной фазы непрерывно убывает, другой, соответственно, возрастает – происходит фазовый переход. При этом не изменяются ни температура, ни давление. Т.е. во

[1] Понятие о диаграммах состояния систем уже использовалось в неявном виде – см. Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ. Т. 1. П. 3.3.2 и далее.

время фазового перехода фигуративная точка остается на месте. Когда вещество полностью перейдет из исходной фазы в другую, то движение фигуративной точки по диаграмме состояния во времени продолжится.

При медленном изменении состояния тела оно иногда может остаться однородным даже тогда, когда при полном равновесии уже должно было бы наступить разделение фаз (таковы, например, переохлажденный пар и перегретая жидкость). Такие состояния, однако, *метастабильны* – они неустойчивы. При резком, но относительно слабом внешнем воздействии метастабильная система самопроизвольно приходит в состояние истинного термодинамического равновесия, выделяя при этом значительное количество энергии, во много раз превосходящее энергию первоначального воздействия.

Переход из одной фазы в другую всегда сопровождается выделением или поглощением некоторого количества тепла (так называемая *скрытая теплота* перехода или просто *теплота перехода*), которое расходуется или требуется на разрушение/восстановление межатомных связей в жидкостях или твердых телах. Согласно условиям равновесия, такой переход (*фазовый переход первого рода*) происходит, как отмечалось выше, при постоянных давлении и температуре. Но при процессе, протекающем при постоянном давлении, количество поглощаемого телом тепла ΔQ равно изменению его энтальпии ΔH. Поэтому теплота перехода ΔQ из состояния *I* в состояние *II*, отнесенная к одному молю, есть:

$$\Delta Q = H^{\mathrm{II}}(T_{\text{ф.п}}) - H^{\mathrm{I}}(T_{\text{ф.п}}) = \Delta H_{\text{ф.п}} \neq 0.$$

Величина $\Delta H_{\text{ф.п}}$ считается положительной, если при переходе из первой фазы во вторую тепло поглощается, и отрицательной, если при этом переходе тепло выделяется. Поскольку фазовый переход первого рода процесс изотермический, то для изменения энтропии во время этого процесса можем сразу записать:

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}} / T_{\text{ф.п}} \neq 0,$$

т.е., энтропия фазового перехода первого рода так же *отлична от нуля принципиально*.

В точке пересечения кривых $G(T)$ значение $\frac{\partial G_{\mathrm{I}}}{\partial T} = -S_{\mathrm{I}}$ всегда *больше*, чем значение $\frac{\partial G_{\mathrm{II}}}{\partial T} = -S_{\mathrm{II}}$. Т.е. энтропия первой фазы S^{I} в точке фазового перехода всегда меньше, чем энтропия S^{II} второй (иначе кривые не пересекутся). Поэтому при нагреве теплота перехода $\Delta H^{(\mathrm{I\text{-}II})} = T \cdot (S^{\mathrm{II}} - S^{\mathrm{I}})$ всегда отлична от нуля и положительна. Таким образом, если тело переходит из одной фазы в другую при повышении температуры, то при этом тепло поглощается.

А вот изменение потенциала Гиббса при фазовом переходе *равно нулю тождественно*. Действительно, величина молярного потенциала Гиббса равна значению химического потенциала, умноженному на число Авогадро: $G_T^{\mathrm{o}} = \mu \cdot \mathrm{N_A}$. Тогда из (5.72) имеем:

$$\mu^{\mathrm{I}}(p_{\text{ф.п}},\ T_{\text{ф.п}}) \cdot \mathrm{N_A} = \mu^{\mathrm{II}}(p_{\text{ф.п}},\ T_{\text{ф.п}}) \cdot \mathrm{N_A} = \\ = G^{\mathrm{I}}(p_{\text{ф.п}},\ T_{\text{ф.п}}) = G^{\mathrm{II}}(p_{\text{ф.п}},\ T_{\text{ф.п}}) \qquad (5.73)$$

или

$$\Delta G_{\text{ф.п}}(p_{\text{ф.п}}, T_{\text{ф.п}}) = G^{\mathrm{I}}(p_{\text{ф.п}}, T_{\text{ф.п}}) - G^{\mathrm{II}}(p_{\text{ф.п}},\ T_{\text{ф.п}}) = 0. \qquad (5.74)$$

Уравнения (5.73) и (5.74) являются основными в практике расчетов температуры и давления, при которых происходит фазовый переход.

5.4.3. Давление насыщенных паров. Тройная точка

Запишем условие равновесия *конденсированная фаза – пар*, считая пар идеальным газом:

$$G_T^{\mathrm{o(кнд)}} = G_T^{(\mathrm{пар})} = G_T^{\mathrm{o(газ)}} + \mathrm{R}T \ln(p/p^{\mathrm{o}}).$$

Отсюда равновесное давление пара над конденсированной (жидкой или твердой) фазой при произвольной температуре описывается формулой:

$$\ln(p) = (G_T^{\mathrm{o(кнд)}} - G_T^{\mathrm{o(газ)}}) / \mathrm{R}T + \ln(p^{\mathrm{o}}).$$

Аналогично условиям равновесия двух фаз, равновесие трех фаз одного и того же вещества определяется равенствами:

$$T^{\mathrm{I}} = T^{\mathrm{II}} = T^{\mathrm{III}}, \quad p^{\mathrm{I}} = p^{\mathrm{II}} = p^{\mathrm{III}}, \quad \mu^{\mathrm{I}} = \mu^{\mathrm{II}} = \mu^{\mathrm{III}}.$$

Если обозначить снова общие значения давления и температуры трех фаз посредством p и T, то получим условия:

$$\mu^{\mathrm{I}}(p, T) = \mu^{\mathrm{II}}(p, T) = \mu^{\mathrm{III}}(p, T).$$

Это – два уравнения с двумя неизвестными p и T. Решение состоит из единственной пары значений p и T, графическим изображением которой в координатах $\{p, T\}$ является точка. Состояние, в которых одновременно сосуществуют в равновесии три фазы, называют *тройной точкой*. Тройная точка на диаграмме в координатах $\{p, T\}$ изобразится (рис. 5.10) точкой пересечения трех линий равновесия каждых двух из трех фаз.

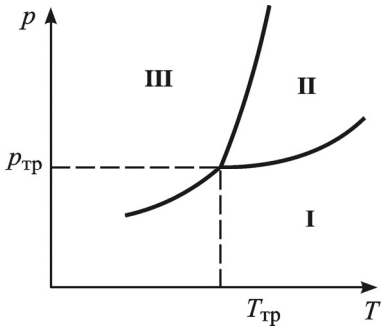


Рис. 5.10. Тройная точка в координатах $\{T, p\}$

Области I, II, III – области существования трех разных однородных фаз. Равновесие более чем трех фаз одного и того же вещества невозможно. Формально математически это следует из того, что тогда уравнений связи между неизвестными становится больше числа неизвестных.

Как отмечалось выше, энтальпия и энтропия конденсированных веществ слабо зависит от давления. Поэтому для них при давлениях, не слишком сильно отличающихся от стандартных, можно приближенно принять:

$$G(T, p)_{\text{cond}} = \Delta_f H_T - T \cdot S_T \approx \Delta_f H_T^{\circ} - T \cdot S_T^{\circ} = G_T^{\circ},$$

что означает слабую зависимость от давления температур плавления и полиморфных превращений в твердых телах. Но такая зависимость все же существует, и связана она, как и для газов, с изменением объема конденсированного тела во время фазового перехода. Это изменение объема приводит к совершению некоторой работы, что и следует учесть при точном расчете фазового равновесия.

Вычислим полные производные по температуре выражения для условия равновесия двух фаз, записанного в виде

$$G^{\mathrm{I}}(p, T) = G^{\mathrm{II}}(p, T),$$

где G – молярный потенциал Гиббса (он же химический потенциал). Следовательно, учтем, что давление p не независимая переменная, а функция температуры, определяемая этим самым уравнением. Поэтому:

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}T}=\frac{\partial G^{I}}{\partial T}+\frac{\partial G^{I}}{\partial p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\partial G^{II}}{\partial T}+\frac{\partial G^{II}}{\partial p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$

и, поскольку из (5.27) следует, что: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p}=-S,\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T}=V,$

где S и V – *молярные* энтропия и объем, получаем $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{S^{\mathrm{II}}-S^{\mathrm{I}}}{V^{\mathrm{I}}-V^{\mathrm{II}}}$.

В этой формуле разность $S^{\mathrm{II}}-S^{\mathrm{I}}$ можно выразить через реально измеряемую величину – теплоту перехода из одной фазы в другую. Подставляя $\Delta H_{\text{ф.п}}=T\cdot(S^{\mathrm{II}}-S^{\mathrm{I}})$, находим *формулу Клапейрона–Клаузиуса*:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T(V^{\mathrm{I}}-V^{\mathrm{II}})}. \qquad (5.75)$$

Она определяет изменение давления находящихся в равновесии фаз при изменении температуры, или, другими словами, изменение давления с температурой вдоль кривой равновесия фаз. Та же формула, написанная в виде:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}=\frac{T(V^{\mathrm{I}}-V^{\mathrm{II}})}{\Delta H_{\text{ф.п}}}, \qquad (5.76)$$

определяет изменение температуры перехода между двумя фазами (например, точки плавления или кипения) при изменении давления. Так как молекулярный объем газа всегда много больше объема жидкости, а при переходе жидкости в пар тепло поглощается, то, следовательно, температура кипения при увеличении давления всегда повышается ($\mathrm{d}T/\mathrm{d}p > 0$). Точка же плавления при увеличении давления повышается или понижается, смотря по тому, увеличивается или уменьшается объем при плавлении. Именно из-за изменения объема при фазовом переходе температура тройной точки не совпадает с температурой фазового перехода при нормальном давлении в 1 атм, которая обычно приводится в справочниках.

5.4.4. Правило фаз

Рассмотрим систему, состоящую из различных веществ и представляющую собой совокупность нескольких (Ф) соприкасающихся друг с другом фаз. Принято называть числом независимых компонентов системы число веществ, количества которых в состоянии полного равновесия могут быть заданы произвольно. Все термодинамические величины системы, состоящей из набора разнородных частиц, в полном равновесии дополнительно определяются, кроме значений температуры T и давления p, так же числами частиц N^I независимых компонент. Число независимых компонентов может не совпадать с полным числом индивидуальных веществ в системе, если между этими веществами может происходить химическая реакция или осуществляется фазовый переход. Физико-химический процесс именно и устанавливает связь между компонентами, делает их не независимыми. Число уравнений связи в системе как раз и равно числу химических реакций, в которые следует включать и фазовые переходы.

Пусть число компонентов в системе будет K. Каждая фаза, для выполнения условий равновесия, содержит в обязательном порядке все вещества. Следовательно, каждая фаза характеризуется давлением, температурой и K химическими потенциалами. Выше было показано, что условием равновесия фаз, состоящих из одинаковых частиц, является равенство температур, давлений и химических потенциалов. Очевидно, что в случае нескольких компонентов условием равновесия фаз будет равенство их температур, давлений и каждого химического потенциала.

Пусть общие температура и давление во всех фазах равны p и T. Химические потенциалы, относящиеся к различным фазам и компонентам, обозначим двумя индексами. Верхний (римскими цифрами) означает фазу, а нижний (арабскими цифрами) – компонент. Тогда условия равновесия фаз можно написать в виде системы уравнений:

$$\begin{aligned} \mu_1^{\mathrm{I}} &= \mu_1^{\mathrm{II}} = ... = \mu_1^{\Phi}; \\ \mu_2^{\mathrm{I}} &= \mu_2^{\mathrm{II}} = ... = \mu_2^{\Phi}; \\ \mu_K^{\mathrm{I}} &= \mu_K^{\mathrm{II}} = ... = \mu_K^{\Phi}. \end{aligned} \qquad (5.77)$$

Каждый из этих потенциалов является функцией от K+1 независимых переменных: от p, T и K–1 концентраций различных компонентов в данной фазе (в каждой фазе имеется K независимых чисел частиц разного рода, между которыми может быть $K-1$ независимых отношений). Условия (5.77) представляют собой систему $K\cdot(\Phi-1)$ уравнений. Число неизвестных в этих уравнениях равно $2+\Phi\cdot(K-1)$. Для того чтобы эти уравнения имели решения, надо, чтобы их число было, во всяком случае, не больше, чем число неизвестных: $K\cdot(\Phi-1)\le 2+\Phi\cdot(K-1)$, откуда:

$$\boldsymbol{\Phi \le K+2}.$$

Другими словами, в системе, состоящей из K независимых компонентов, в равновесии может находиться одновременно не больше чем $K+2$ фазы. Это соотношение называется ***правилом фаз Гиббса***. Частный случай этого правила был получен выше, когда было показано, что в случае одного компонента число фаз, существующих одновременно соприкасаясь друг с другом, не может быть больше трех.

Если число Φ сосуществующих фаз меньше, чем $K+2$, то в уравнениях (5.77) $K+2-\Phi$ переменных могут иметь произвольные значения. Другими словами, можно произвольно изменять любые $K+2-\Phi$ переменных, не нарушая равновесия. При этом, конечно, остальные термодинамические переменные меняются определенным образом. Число переменных, которые могут быть произвольно изменены без нарушения равновесия, называется числом *термодинамических степеней свободы* системы. Если обозначить его буквой C, то **правило фаз** можно написать в виде:

$$\boldsymbol{C = K - \Phi + 2}, \qquad (5.78)$$

где C не может быть, конечно, меньше нуля. Если $C=0$, то число фаз равно своему максимально возможному значению $K+2$. В этом случае в уравнениях (5.77) все переменные определены, и ни одну из них нельзя изменить без того, чтобы не нарушилось равновесие и не исчезла какая-нибудь фаза.

5.4.5. Термодинамические стимулы фазовых превращений

Пусть система при некоторых определенных значениях температуры T и давления p находится в равновесном состоянии. При

изменении этих параметров равновесие может нарушаться, и агрегатное состояние, атомно-кристаллическая структура и/или состав фаз в системе самопроизвольно изменятся. Такое изменение, называемое *фазовым превращением* или *фазовым переходом,* происходит тогда, когда фигуративная точка на диаграмме состояния пересекает линию фазового равновесия. Фазовое превращение при новых значениях T и p, как самопроизвольный процесс, сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса. Это уменьшение $\Delta G_{\text{ф.п}}$ является движущей силой фазовых превращений из начального в конечное равновесное состояние.

Рассмотрим подробнее влияние температуры на фазовые превращения. Свободная энергия G является непрерывной функцией температуры T для любой фазы (α, β на рис. 5.11). Точка пересечения их графиков отражает равенство свободных энергий фаз в равновесии при определенной (единственной для данного давления) температуре T_0.

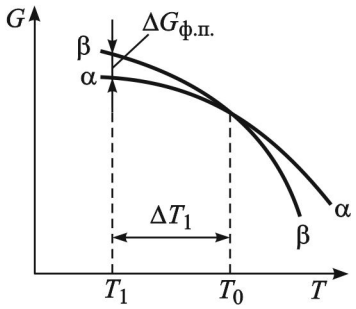


Рис. 5.11. Температурные зависимости молярной энергии Гиббса конкурирующих фаз

Ниже температуры T_0 α-фаза обладает меньшей свободной энергией, чем β-фаза. Так как система стремится к уменьшению свободной энергии, то при охлаждении β-фаза должна превратиться в более стабильную α-фазу. При температуре выше T_0 возникает противоположная ситуация, и более стабильной оказывается β-фаза. Расхождение между кривыми изменения свободной энергии этих двух фаз характеризует все возрастающую, по мере удаления от T_0, движущую силу фазового превращения. Если изменение энтропии и энтальпии при любой температуре фазового превращения постоянны и $\Delta S_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}}/T_0$, то при конечной величине $\Delta T = T_0 - T_1$ движущая сила превращения равна:

$$\Delta G_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}} - T\Delta S_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}} \cdot \Delta T/T_0. \qquad (5.79)$$

Разность ΔT между температурой равновесия двух фаз и фактической температурой превращения при охлаждении называется *степенью переохлаждения*. Степень переохлаждения растет с увеличением скорости охлаждения, что связано с энергетическими характеристиками зарождения фазы.

Положения теории фазовых превращений при охлаждении справедливы и для процессов при нагреве. Основное отличие фазового превращения при нагреве от превращения при охлаждении – это нарастающее увеличение подвижности атомов при повышении температуры и увеличении степени перегрева $\Delta T = T - T_0$. При этом скорость превращения интенсивно растет, и достигаемая степень перегрева при превращении меньше, чем степень переохлаждения.

В бесконечной близости от точки перехода изменение термодинамического потенциала системы бесконечно мало. Это возможно в двух случаях:

1) при появлении бесконечно малого количества новой фазы с конечным отличием ее свойств от свойств исходной фазы;

2) при бесконечно малом изменении какого-либо свойства во всем объеме.

Отсюда вытекает необходимость проведения детального анализа и построения классификации фазовых превращений по типу изменения свойств, определяемых через производные от термодинамического потенциала. Первая, и до сих пор практически единственная, классификация фазовых превращений была предложена Эренфестом (1933 г.). По его сугубо формальной классификации, переходы, при которых скачкообразно изменяются первые производные от энергии Гиббса (например, энтропия S и объем V), относятся к фазовым переходам первого рода. Примерами фазовых превращений первого рода являются переходы между твердым, жидким и газообразным состояниями (плавление – кристаллизация, испарение – конденсация и т.д.), аллотропические (полиморфные) превращения.

Фазовыми переходами второго рода, согласно Эренфесту, называются переходы, при которых вторые производные потенциала Гиббса по T и p, в том числе смешанные, изменяются скачкообразно. Следовательно, скачкообразно изменяются и термодинамические величины, выражающиеся через эти вторые производные:

теплоемкость C_p при постоянном давлении (см. п. 5.2), коэффициент объемного термического расширения β:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \beta V, \tag{5.80}$$

коэффициент изотермического сжатия ψ :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\psi V \tag{5.81}$$

и т.д. Эти величины обычно имеют скачкообразное изменение и в случае переходов первого рода. В то же время, кроме свободной энергии Гиббса, остаются непрерывными и ее первые производные: энтропия S и объем V. Отметим, что при фазовых переходах второго рода из-за непрерывности энтропии не происходит заметного поглощения или выделения тепла.

Фазовыми переходами второго рода являются, например, переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние, ферромагнитное превращение. Процессы упорядочения и сверхпроводимость могут развиваться по типу фазовых переходов как первого, так и второго рода.

При фазовых переходах второго рода так же можно установить некоторые общие соотношения между скачками различных термодинамических величин, выражающиеся через вторые производные свободной энергии. Эти соотношения были установлены Эренфестом.

Рассмотрим бинарный сплав *A–B*, в котором имеет место фазовый переход второго рода. Будем характеризовать его состояние, задавая термодинамические переменные T, p и атомную концентрацию x_A компонента A, определяющую состав сплава. Каждому значению p и x_A соответствует свое значение температуры фазового перехода T_0, т.е. в пространстве $\{T, p, x_\text{A}\}$ имеется поверхность равновесия. Обозначим через $G_1(T, p, x_A)$ – термодинамический потенциал раствора в конечном состоянии, а через $G_2(T, p, x_A)$ – в исходном состоянии. При фазовом переходе второго рода скачки первых производных G равны нулю:

$$\Delta\frac{\partial G}{\partial p}\equiv\frac{\partial G_1}{\partial p}-\frac{\partial G_2}{\partial p}=0,$$
$$\Delta\frac{\partial G}{\partial T}\equiv\frac{\partial G_1}{\partial T}-\frac{\partial G_2}{\partial T}=0, \qquad (5.82)$$
$$\Delta\frac{\partial G}{\partial x_A}\equiv\frac{\partial G_1}{\partial x_A}-\frac{\partial G_2}{\partial x_A}=0.$$

Равенства (5.82) выполняются в каждой точке поверхности равновесия. Поэтому дифференцирование этих равенств вдоль указанной поверхности дает результат, так же равный нулю:

$$\Delta\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\mathrm{d}p+\Delta\frac{\partial^2 G}{\partial p\partial T}\mathrm{d}T+\Delta\frac{\partial^2 G}{\partial p\partial x_A}\mathrm{d}x_A=0;$$
$$\Delta\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial p}\mathrm{d}p+\Delta\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\mathrm{d}T+\Delta\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial x_A}\mathrm{d}x_A=0; \qquad (5.83)$$
$$\Delta\frac{\partial^2 G}{\partial x_A\partial p}\mathrm{d}p+\Delta\frac{\partial^2 G}{\partial x_A\partial T}\mathrm{d}T+\Delta\frac{\partial^2 G}{\partial x_A^2}\mathrm{d}x_A=0,$$

где «Δ» обозначает скачки соответствующих величин при переходе, а связь между dp, dT и dx_A определяется уравнением поверхности равновесия:

$$\mathrm{d}T=\frac{\partial T_0}{\partial p}\mathrm{d}p+\frac{\partial T_0}{\partial x_A}\mathrm{d}x_A. \qquad (5.84)$$

Используя связь второй производной G по температуре и (5.80), (5.81), из (5.83) находим:

$$-V\Delta\psi\mathrm{d}p+V\Delta\beta\mathrm{d}T+\Delta\frac{\partial V}{\partial x_A}\mathrm{d}x_A=0; \qquad (5.85а)$$
$$V\Delta\beta\mathrm{d}p-\frac{1}{T_0}\Delta c_P\mathrm{d}T-\Delta\frac{\partial S}{\partial x_A}\mathrm{d}x_A=0; \qquad (5.85б)$$
$$\Delta\frac{\partial V}{\partial x_A}\mathrm{d}p-\Delta\frac{\partial S}{\partial x_A}\mathrm{d}T+\Delta\frac{\partial^2 G}{\partial x_A^2}\mathrm{d}x_A=0. \qquad (5.85в)$$

Если раствор имеет заданный состав (x_A = const, dx_A = 0), то при разных давлениях и, следовательно, температурах перехода из (5.85а), (5.85б), учитывая (5.82), получаем соотношения Эренфеста:

$$\frac{\partial T_0}{\partial p} = \frac{\Delta\psi}{\Delta\beta};$$

$$\frac{\partial T_0}{\partial p} = T_0 V \frac{\Delta\beta}{\Delta c_p}; \qquad (5.86)$$

$$T_0 V (\Delta\beta)^2 = \Delta\psi \, \Delta c_p,$$

определяющие связь между скачками различных термодинамических величин, выражающихся через вторые производные свободной энергии, и производной $\partial T_0/\partial p$. Соотношения (5.86) дают возможность определить две из четырех величин, если известны две другие величины.

Рассмотрим фазовые переходы второго рода в растворах, имеющих различный состав и находящихся при постоянном давлении (p = const, dp = 0) или температуре (T = const, dT = 0).

Пользуясь уравнениями (5.85), можно найти дополнительные соотношения:

$$\frac{\partial T_0}{\partial x_A} = -\frac{\Delta \dfrac{\partial V}{\partial x_A}}{V \Delta\beta}; \qquad \frac{\partial T_0}{\partial x_A} = -\frac{T_0 \Delta \dfrac{\partial S}{\partial x_A}}{\Delta c_P};$$

$$\Delta c_p \, \Delta \frac{\partial V}{\partial x_A} = T_0 V \Delta\beta \, \Delta \frac{\partial S}{\partial x_A};$$

$$\frac{\partial T_0}{\partial p} = \frac{\Delta \dfrac{\partial V}{\partial x_A}}{\Delta \dfrac{\partial S}{\partial x_A}}; \qquad \frac{\partial T_0}{\partial x_A} = \frac{\Delta \dfrac{\partial^2 G}{\partial x_A^2}}{\Delta \dfrac{\partial S}{\partial x_A}};$$

$$\Delta\psi \, \Delta \frac{\partial S}{\partial x_A} = \Delta\beta \, \Delta \frac{\partial V}{\partial x_A},$$

из которых не все являются независимыми.

5.4.6. Физические явления при фазовых превращениях

Классификация фазовых переходов по их формальным термодинамическим признакам охватывает все типы превращений. Но сами процессы, протекающие в твердом состоянии при фазовых

превращениях, чрезвычайно сложны и многообразны. Это затрудняет проведение их последовательной систематизации с позиций различия в физических явлениях. Например, попытки выделить все основные типы превращений по кинетическим признакам являются весьма сложными и дискуссионными, так как базируются на нерешенных окончательно представлениях о механизмах фазовых превращений.

Физически более обоснованной является систематизация типов фазовых превращений по особенностям перехода одной кристаллической решетки в другую на границе фаз и поведения межфазных границ. С указанных позиций весь спектр фазовых превращений в твердом состоянии рассматривается как результат смешения четырех основных типов: мартенситоподобного полиморфного превращения, пластической релаксации, диффузионного перераспределения компонентов и изменения степени упорядочения.

В основу классификации фазовых превращений в твердом состоянии можно положить сравнение состава и структуры фаз до и после превращения. К фазовым превращениям без изменения состава, но с образованием новой фазы, отличающейся кристаллической структурой, относятся процессы упорядочения в сплавах и полиморфные превращения в чистых металлах. При этом по своей кинетике полиморфные превращения могут относиться к так называемым мартенситным превращениям.

Фазовые переходы с изменением состава исходной фазы предполагают образование многофазных систем. К ним относятся:

1) распад твердого раствора с образованием двух фаз разного состава, но с исходной структурой (спинодальный распад);

2) выделение избыточных фаз из твердого раствора с иным типом структуры (старение);

3) эвтектоидный распад с образованием двух фаз, отличающихся от исходной как составом, так и структурой.

Эта классификация[1], однако, не включает превращений, связанных с изменением электронной структуры (магнитные переходы, сверхпроводящий переход).

[1] Термодинамические особенности некоторых из перечисленных типов фазовых превращений рассматриваются далее в п. 5.8.

Следует отметить, что, с точки зрения сравнения кристаллической структуры до и после превращения, наиболее общая классификация фазовых переходов может быть дана по группам симметрии. Однако вопросы, связанные с изменением симметрии, детально анализируются пока только для некоторых типов переходов (упорядочение, распад твердых растворов, ферромагнитный переход).

При различных типах фазовых превращений новые фазы растут путем миграции межфазных границ. Возможны два способа миграции межфазных границ: «диффузионный» механизм, при котором атомы совершают термически активируемые скачки через поверхность раздела, и «бездиффузионный» механизм, при котором кристалл новой фазы растет за счет кооперативного сдвигового движения всех атомов поверхности раздела, например, при мартенситных и мартенситоподобных фазовых превращениях. К первой группе «диффузионных» фазовых превращений относятся преимущественно превращения с изменением состава, требующие диффузионного перераспределения компонентов в масштабах системы. Однако, многие превращения нелегко привести в соответствие с предложенной классификацией на «диффузионные» и «бездиффузионные». Так, например, упорядочение, происходящее без изменения состава, должно сопровождаться диффузионным перемещением атомов на малые расстояния, а бейнитное превращение, относящееся к группе эвтектоидных, хотя и имеет определенные мартенситные признаки, но контролируется скоростью диффузионных процессов.

5.4.7. Условия стабильности фаз

Для систем при постоянных температуре и давлении критерий равновесия фаз, как и в общем случае термодинамического равновесия, определяется (см. п. 5.2.3) через наличие минимума у энергии Гиббса всей системы:

$$(\mathrm{d}G)_{p,\,T,\,n} \geq 0. \qquad (5.87)$$

Обозначим через ξ смещение (отклонение) какой-либо произвольной термодинамической переменной (T, p, V, состав n и др.) от ее равновесного значения. Тогда для бесконечно малого отклоне-

ния от равновесия формально математически достаточно оставить в ряде Тейлора только первый член разложения:

$$dG = (\partial G/\partial\xi)|_{\xi=0}\, d\xi.$$

Таким образом, знание первой производной G достаточно для определения наличия точки равновесия. Но оно не может служить основой для вывода о стабильности этого равновесного состояния: признаком стабильности равновесия является выполнение условия (5.87) не только при бесконечно малых вариациях термодинамической переменной, но и при ее конечных отклонениях $\Delta\xi$.

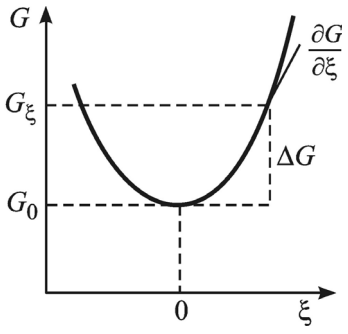


Рис. 5.12. Свободная энергия системы в процессе отклонения от равновесного состояния

Пусть $\Delta G = G - G|_{\xi=0}$ есть конечная разность между свободной энергией в равновесном ($\xi = 0$) и любом другом ($\xi \neq 0$) состоянии с конечным отклонением от равновесия (рис. 5.12).

По определению имеем:

1) равновесие стабильно, если $\Delta G > 0$;

2) равновесие нейтрально, если $\Delta G = 0$;

3) равновесие нестабильно, если $\Delta G < 0$.

Если условие $\Delta G > 0$ выполняется в ближайшей окрестности точки $\xi = 0$, и не выполняется при больших значениях смещения, то говорят о *метастабильном равновесии*.

Для вычисления конечного значения ΔG необходимо знание других членов ряда Тейлора. Допустим у энергии Гиббса существование и непрерывность высших производных. Это дает возможность разложения функции свободной энергии в окрестности точки равновесия по степеням смещения ξ:

$$\Delta G = (\partial G/\partial\xi)|_{\xi=0}\xi + (\partial^2 G/\partial\xi^2)|_{\xi=0}\xi^2/2 + ... + \partial^n G/\partial\xi^n)_{\xi=0}\,\xi^n/n! \quad (5.88)$$

или, в вариационной форме записи:

$$\Delta G = \delta G + \delta^2 G + \ldots + \delta^n G + \ldots,$$

где $\delta^n G$ – вариация n-го порядка.

При равновесии $\delta G = 0$; если это выполняется, знак ΔG определяется уже знаком $\delta^2 G$. Так как ξ^2 всегда больше нуля, равновесие стабильно, если:

$$(\partial^2 G/\partial \xi^2)|_{\xi=0} > 0$$

и, соответственно, в случае нестабильного равновесия вторая производная отрицательна.

Если и $(\partial^2 G/\partial \xi^2)|_{\xi=0} = 0$, то необходимо исследовать производные высших порядков. Если, например, $(\partial^3 G/\partial \xi^3)|_{\xi=0}$ отличается от нуля, всегда можно выбрать ξ так, что $\Delta G < 0$. Следовательно, в этом случае равновесие является нестабильным. Если третья производная равна нулю, равновесие является стабильным, если $(\partial^4 G/\partial \xi^4)_{\xi=0} > 0$, так как $\xi^4 > 0$. При равенстве нулю четвертой производной дальнейший анализ производится идентичным путем.

Напомним, что ξ является смещением любой переменной, от которой зависит свободная энергия системы. Величину $\partial G/\partial \xi$ можно идентифицировать как движущую силу процесса перехода в равновесное состояние. Ее использование для изучения кинетики процессов изучается в рамках термодинамики необратимых процессов.

Стабильная система устойчива по отношению к любым – малым и большим – флуктуациям. Метастабильная система устойчива по отношению к малым флуктуациям, так как переход в равновесное состояние сопряжен с преодолением потенциального барьера. Состояние является абсолютно неустойчивым (лабильным), если любая бесконечно малая флуктуация понижает термодинамический потенциал и энергетический барьер в направлении данной флуктуации отсутствует. Лабильное состояние существует только временно и распадается со скоростью, определяемой диффузией или сдвиговыми атомными перемещениями. Примером абсолютной потери устойчивости служит любой фазовый переход второго рода.

Рассматривая стабильность фаз, еще Гиббс различал два типа флуктуаций:

1) флуктуации, отвечающие радикальным атомным перестройкам в пределах малых локальных областей;

2) флуктуации, отвечающие незначительным атомным перестройкам в больших объемах.

Большинство атомных превращений обусловлено неустойчивостью системы к флуктуациям первого типа и начинается с процес-

сов зарождения физически различимых центров новой фазы с последующим процессом роста областей, претерпевших превращение. Превращения такого типа называются «гетерогенными» или «прерывистыми». К ним относятся, например, распад твердого раствора по механизму образования и роста зародышей, мартенситное превращение и др., которые подробно рассматриваются в последующих разделах книги.

Когда система неустойчива по отношению к флуктуациям второго типа, происходит «гомогенное» превращение одновременно во всем объеме. Результатом таких превращений является то, что область первоначально однородного сплава превращается в область, содержащую концентрационную волну, амплитуда которой растет со временем. В качестве общего названия этого типа изменения структуры используется термин «непрерывное» превращение. Необходимые для этого типа превращений условия выполняются при *спинодальном распаде*, а также при *упорядочении* (подробнее см. ниже, в пп. 5.8.2 и 5.9.1).

Весьма важным является установление критерия стабильности фаз по отношению к малым флуктуациям термодинамических переменных, вероятность которых может быть оценена с термодинамических позиций.

Рассмотрим вероятность того, что область раствора, содержащая N атомов, будет отклоняться по составу на величину Δx от среднего состава $\overline{x}$. Вероятность того, что один атом будет иметь свободную энергию G, отличающуюся от среднего значения $\overline{G}$ составляет:

$$P_{\Delta G} = A\exp[-(G-\bar{G})/\mathrm{k}T] = A\exp[-\Delta G/\mathrm{k}T].$$

Вероятность того, что уже N атомов имеют ту же самую свободную энергию G одновременно, равна:

$$P_{\Delta G}^{N} = A\exp[-N\cdot\Delta G/\mathrm{k}T].$$

В предположении, что Δx и ΔG мало, можно разложить G в ряд типа (5.88) по концентрации x:

$$G = \overline{G} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 G(\overline{x})}{\partial x^2}\right)(x-\overline{x})^2 + \ldots. \qquad (5.89)$$

Ограничиваясь в соотношении (5.89) членами второго порядка, получаем для вероятности небольших флуктуаций состава в области, включающей N атомов, выражение:

$$P_{\Delta G}^{N} = A\exp\left[-N\cdot\frac{(x-\overline{x})^2}{2\mathrm{k}T}\frac{\partial^2 G(\overline{x})}{\partial x^2}\right].$$

Из полученного соотношения следует, что чем меньше величина второй производной $\partial^2 G(\overline{x})/\partial x^2$ в точке равновесия, тем больше вероятность флуктуаций раствора.

Введем функцию стабильности Ψ, которая для бинарной системы имеет следующий вид:

$$\Psi = x\cdot(1-x)\frac{\partial^2 G(\overline{x})}{\partial x^2}\frac{1}{\mathrm{R}T}.$$

В соответствии с результатами предыдущего обсуждения, для случаев $\Psi > 0$ раствор является стабильным к малым флуктуациям состава, а для $\Psi < 0$ – абсолютно нестабильным (рис. 5.13).

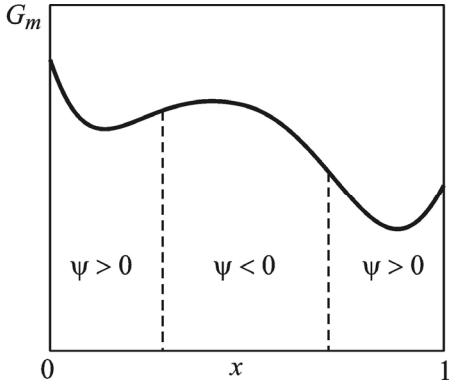


Рис. 5.13. Области состава системы с положительными и отрицательными значениями функции стабильности

5.4.8. Гомогенное зарождение фаз

Явление зарождения может рассматриваться как образование зародышей кристаллов новой фазы, способных в дальнейшем расти внутри исходной фазы. Проблемы роста зародышей непосредственно связаны с зарождением, но являются предметом строгого рассмотрения при исследовании кинетики фазовых превращений.

Проведем оценку ΔG как движущей силы превращения для процессов зарождения. Пусть бинарная система первоначально находится в равновесии при температуре T' в однофазной области α в случае зарождения (точка A на рис. 5.14,*а*) и в двухфазной области $\alpha + \beta$ в случае роста (точка A на рис. 5.14,*б*). Резкий переход к тем-

пературе T (точка B) переводит систему со временем в равновесие, соответствующее измененным концентрациям (точка C). Трансформация от B к C есть изотермический и изобарический процессы с движущей силой $\Delta G = G_C - G_B$.

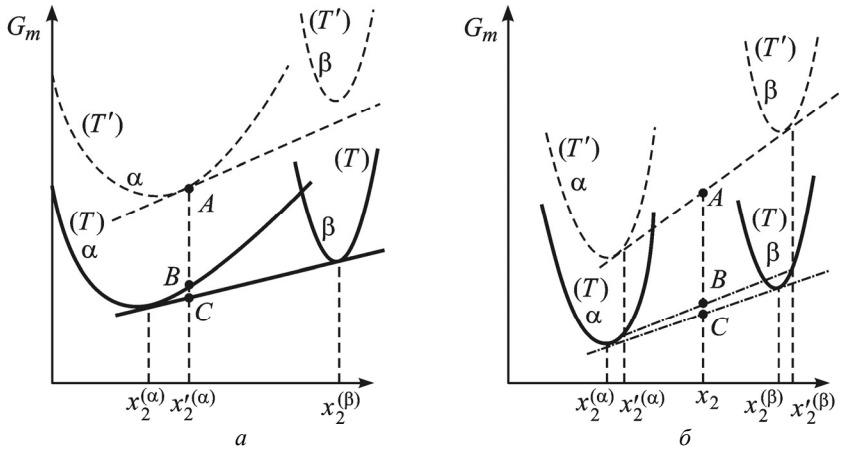


Рис. 5.14. Графическое представление изменений свободной энергии, связанных с зарождением (*а*) и ростом зародышей (*б*)

Традиционно рассматриваются два вида зарождения: гомогенное и гетерогенное. Под гомогенным зарождением понимают образование зародышей в результате флуктуаций:

1) случайных локальных отклонений концентрации избыточного компонента;

2) концентрации точечных дефектов от их равновесных значений;

3) образования комплексов дефектов.

Гомогенное зарождение не обусловлено предварительно существовавшими неоднородностями структуры.

На первый взгляд кажется, что зародышем может явиться сколь угодно малая совокупность атомов, которая далее растет вследствие присоединения атомов исходной фазы. Термодинамический анализ показывает, что это не так.

Классическая теория гомогенного зарождения, первоначально разработанная Фольмером и Вебером, Беккером и Дерингом для

случая конденсации из пара и впоследствии обобщенная на все виды превращений, предполагает, что зародыши, образованные термически активированными флуктуациями, могут обладать различной формой, размером, структурой и составом, а их свойства предполагаются совпадающими с конечным продуктом превращения. Кроме того, предполагается, что зародыши возникают или исчезают в результате ряда бимолекулярных реакций флуктуационного характера.

Определяя изменение свободной энергии при образовании зародыша новой фазы, необходимо учитывать не только изменение объемной энергии фаз Δg_V, но и свободную энергию границы раздела. Важно отметить, что атомы на поверхности маленького кристалла имеют большую энергию, чем поверхностные атомы большого кристалла. Более того, равновесная температура, при которой атомы присоединяются к поверхности раздела и покидают ее, различна для кристаллов разных размеров. Следовательно, частица новой фазы находится в равновесии с исходной фазой тогда, когда ее кривизна имеет определенный критический радиус $r_{кр}$. При большем переохлаждении большая энергия компенсирует свободную поверхностную энергию, поэтому критический радиус уменьшается с увеличением переохлаждения.

Для любой температуры характерно статистическое распределение зародышей по размерам, и зародыши размера, большего $r_{кр}$, т.е. способные к существованию и самопроизвольному росту, не всегда существуют в заметных количествах. Гомогенное образование новой фазы происходит, когда переохлаждение настолько велико, что число зародышей новой фазы, имеющих радиус не менее критического, становится статистически значимым.

Особенностью фазовых превращений в твердом состоянии является существенная роль межфазной границы зародыша критического размера, в окрестности которой локализована уже не только поверхностная, но так же и упругая энергия, роль которой увеличивается с ростом некогерентности решеток фаз. Рассмотрим самопроизвольное образование зародыша новой фазы в кристаллической матрице исходной фазы. Для сферического зародыша радиуса r изменение свободной энергии при его образовании складывается из членов, связанных с изменением объемной, поверхностной и упругой энергии:

$$\Delta G = -\Delta G_{об} + \Delta G_{пов} + \Delta G_{упр} = \\ = -{}^{4}/_{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \sigma_S + {}^{4}/_{3}\pi r^3 \varepsilon_V, \qquad (5.90)$$

где $\Delta g_V = G_\beta - G_\alpha$ – изменение удельной объемной свободной энергии за счет образования зародыша α-фазы конечного объема в исходной однородной β-фазе; σ_S – удельная поверхностная энергия образования этого зародыша, необходимая для возникновения в твердой фазе конечной поверхности новой α-фазы; ε_V – удельная упругая энергия, учитывающая энергию деформации при образовании в твердой фазе зародыша новой фазы.

Перепишем выражение (5.90) в виде суммы двух вкладов – объемного и поверхностного:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta g_V - \varepsilon_V) + 4\pi r^2 \sigma_S . \qquad (5.90а)$$

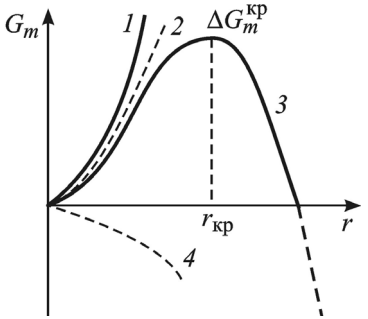


Рис. 5.15. Изменение молярной энергии Гиббса при образовании зародыша как функции его радиуса

На рис. 5.15 представлена зависимость ΔG от радиуса зародыша для случая $\Delta g_V - \varepsilon_V > 0$ (кривая *3*). Пунктирные кривые соответствуют первому (кривая *4*) и второму (кривая *2*) членам уравнения, а суммарная кривая *3* показывает зависимость изменения свободной энергии от размера зародыша. Радиус критического зародыша определяется из условия $\partial(\Delta G)/\partial r = 0,$ что дает

$$r_{кр} = \frac{2\sigma_S}{(\Delta g_V - \varepsilon_V)} . \qquad (5.91)$$

Противоположный случай (кривая *1*), когда или $\Delta g_V < 0$, или преобладает вклад поверхностной энергии, соответствует стабильному однофазному состоянию. Здесь выделение частиц новой фазы энергетически невыгодно, так как все члены уравнения (5.90а) больше нуля.

Критическая свободная энергия образования зародыша $\Delta G_{\text{кр}}$ определяется из (5.90а) и (5.91) как энергия активации образования активированного комплекса в переходном состоянии:

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16}{3}\pi \frac{\sigma_S^3}{(\Delta g_V - \varepsilon_V)^2}. \qquad (5.92)$$

При этом число равновесных зародышей критического размера на единицу объема (или вероятность их флуктуационного возникновения) определяется как:

$$n_{\text{кр}} = N \exp(-\frac{\Delta G_{\text{кр}}}{\mathrm{k}T}), \qquad (5.93)$$

где N – число позиций, где зародыши могут образовываться. Вследствие того, что энергия превращения $\Delta G_{\text{пр}} = \Delta H_{\text{пр}} \cdot \Delta T/T_0$ (см. (5.79)) зависит от ΔT, размер и количество частиц в зародыше очень чувствительны к переохлаждению.

Использование выражения (5.79) для оценки Δg_V в формулах (5.91) и (5.92) дает для $r_{\text{кр}}$ и $\Delta G_{\text{кр}}$ величины, пропорциональные $T_0/\Delta T$. Это означает, что с уменьшением температуры T (увеличением переохлаждения $\Delta T = T_0 - T$), критический радиус и критическая энергия образования зародыша уменьшаются.

Таким образом, становится ясно, что для образования критического зародыша недостаточно только флуктуации концентрации, но необходима еще и энергетическая флуктуация. Критический зародыш образуется там, где участок исходной фазы размером не меньше критического обладает повышенной энергией не ниже определенного уровня. При этом число атомов, энергия которых выше некоторого уровня, пропорционально больцмановскому фактору.

Очевидно, что чем больше флуктуация по уровню энергии, тем меньше ее вероятность в пределах исходной фазы. Так как с увеличением степени переохлаждения уменьшаются размеры критического зародыша и работа его образования, то тем меньше по уровню энергии и геометрическим размерам требуется флуктуация, на базе которой образуется критический зародыш, и тем больше число таких флуктуаций. Поэтому с ростом степени переохлаждения увеличивается число критических зародышей, возникающих в единицу времени в единице объема в результате флуктуаций энергии и

определяемое выражением (5.93). Однако с ростом степени переохлаждения уменьшается подвижность атомов, что затрудняет процессы зарождения и роста центров новой фазы.

5.4.9. Гетерогенное зародышеобразование

В реальных условиях более вероятно не гомогенное зарождение внутри объема исходной фазы, а гетерогенное – на имеющихся поверхностях раздела с другими фазами. Такое зарождение представляет собой предпочтительное образование зародышей в местах исходной фазы с повышенной свободной энергией, которая и способствует превращению. Предпочтительными местами зарождения являются: поверхности кристалла, частиц примесей и включений; границы зерен и субзерен исходной фазы; границы двойников; дислокации и дефекты упаковки. Классический пример гетерогенного образования зародыша α-фазы на плоской поверхности произвольного дефекта в исходной β-фазе приведен на рис. 5.16.

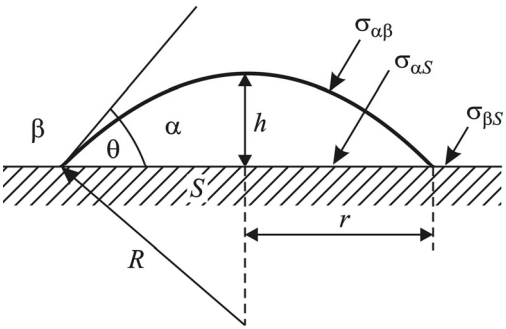


Рис. 5.16. Гетерогенное образование зародыша на плоской поверхности

В этом случае облегчение и ускорение процесса зарождения определяется уменьшением полной поверхностной свободной энергии, связанной с образованием зародыша. Такое уменьшение возможно тогда, когда образование зародыша связано с исчезновением части уже существующей поверхности, свободная энергия которой энергетически облегчает формирование новой поверхности. В рассматриваемом на рис. 5.16 примере исходная β-фаза находится в контакте с твердой поверхностью *S*.

Рассчитаем изменение свободной энергии при образовании зародыша α-фазы, который находится в контакте с *S* и ограничен участком сферической поверхности радиусом *R* и участком плос-

кой поверхности S радиусом r. Объем этого зародыша равен $1/3 \cdot \pi h^2(3R - h)$, площадь контакта с β-фазой равна $2\pi Rh$ и площадь контакта с поверхностью S равна πr^2. Последняя величина равна площади границы β-фазы с S, которая исчезает при формировании α–области. Если $\sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\alpha S}$, $\sigma^{\beta S}$ – удельные поверхностные энергии для различных границ раздела, то для сферического сегмента с контактным углом θ условие статического равновесия имеет вид:

$$\sigma^{\alpha S} = \sigma^{\beta S} + \sigma^{\alpha\beta} \cdot \cos\theta \quad (0 \leq \theta \leq \pi). \qquad (5.94)$$

Если угол θ лежит вне указанных пределов, равновесие сил поверхностного натяжения и, соответственно, образование сферического зародыша невозможно.

По аналогии с выражением (5.90) изменение свободной энергии при образовании гетерогенного зародыша можно записать в виде:

$$\Delta G = -1/3 \cdot \pi h^2(3R - h)(\Delta G_V - \varepsilon_V) + 2\pi Rh\sigma^{\alpha\beta} + \pi r^2(\sigma^{\beta S} - \sigma^{\alpha S}). \qquad (5.95)$$

С учетом (5.94) и того, что $h = R \cdot (1 - \cos\theta)$, а $r = R \sin\theta$, выражение (5.95) принимает вид:

$$\Delta G = \pi R^2(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \cdot [-R(\Delta G_V - \varepsilon_V) + \sigma^{\alpha\beta}]. \qquad (5.96)$$

При этом значение критического радиуса $r_{кр}$, определяемого из условия $\partial(\Delta G)/\partial r = 0$, полностью совпадает с величиной, определяемой выражением (5.91) и полученной в рамках классической теории гомогенного зарождения.

Критическая свободная энергия образования зародыша в форме сегмента с критическим размером $r_{кр} = 2\sigma^{\alpha\beta}/(\Delta G_V - \varepsilon_V)$ определяется из (5.96):

$$\Delta G_{кр} = \frac{4}{3}\pi \frac{(\sigma_S^{\alpha\beta})^3}{(\Delta g_V - \varepsilon_V)^2} \cdot f(\theta), \qquad (5.97)$$

где $f(\theta) = 2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2$.

Из сравнения этого выражения с (5.92) следует, что влияние поверхности S приводит к понижению свободной энергии образования соответствующего критического зародыша. Это понижение характеризуется множителем $f(\theta)/4$. При $\theta > 0$ этот множитель всегда положителен, и поэтому присутствие подложки не может привести к образованию стабильного зародыша только при условии

$\Delta G_V - \varepsilon_V < 0$. При $\theta \to 0$ свободная энергия уменьшается до нуля, а при $\theta \to \pi$ функция $f(\theta)/4 \to 1$. Это означает, что свободная энергия гетерогенного зародыша приближается к энергии гомогенного зарождения.

Рассмотренная модель гетерогенного зарождения в реальных ситуациях усложняется наличием на плоской поверхности S шероховатости. Кроме того, в реальных ситуациях следует рассмотреть возможность образование зародышей на поверхностях, разделяющих два зерна, и на стыке трех и более зерен.

В случае границы двух зерен с плоской поверхностью раздела задача становится подобной изображенной на рис. 5.16. Зародыш имеет форму симметричной двояковыпуклой сферической линзы с таким же критическим радиусом каждой ее части. Свободная энергия образования такого критического зародыша определяется выражением (5.97), умноженным на два.

5.5. Термодинамика растворов

5.5.1. Общие понятия о растворах

В металлургии и материаловедении растворы на основе металлов принято называть *сплавами*. Вещества, образующие раствор (сплав), называют *компонентами раствора*. Количественная характеристика вещества, учитывающая весь состав раствора, называется *концентрацией*. Поскольку соотношения компонентов в растворе – их концентрации – могут изменяться в некотором диапазоне, сохраняя при этом раствор как самостоятельную фазу, то растворы являются *фазами переменного состава*.

Если одного из веществ в растворе значительно больше, чем других, то говорят о растворе остальных веществ в этом преобладающем веществе – *растворителе*. Для растворов твердых веществ (твердых растворов), особенно в материаловедении и металлургии, растворитель носит название *матрицы (основы сплава)*. Все остальные вещества, кроме основного – растворителя или матрицы – называются или *легирующими элементами*, или *примесями*. *Легирующие элементы* – это вещества, внесенные в раствор специально, до определенного уровня и с целью изменить свойства матрицы, повлиять на свойства раствора.

Основным физическим фактором при образовании раствора является то, что по сравнению с чистыми веществами изменяется силовое воздействие на частицы компонентов. Внешне это проявляется в выделении или поглощении тепловой энергии в процессе растворения. При образовании раствора каждое вещество, его составляющее, начинает занимать больший объем пространства, чем это было характерно для него в чистом виде. Кроме того, объем получившегося раствора может отличаться от суммы объемов чистых исходных компонентов. В математическом отношении изменение энергетического и пространственного состояния системы должно выразиться в изменении значений термодинамических величин. Поэтому состояние компонента в растворе есть принципиально новое состояние, отличное от его состояния как вещества чистого.

Рассмотрим элементарную специфику описания растворов именно как нового класса веществ.

Естественно, что при описании растворов сохраняются простые термодинамические переменные: температура T, давление p, объем V. Но у растворов, как фаз переменного состава, для количественного описания именно состава появляются и новые *простые* термодинамические переменные – *концентрации*. Для численного описания концентраций в теоретических работах чаще всего используют *молярные* или *атомные доли* x_i, определяемые из выражения:

$$x_i = \frac{m_i / M_i}{\Sigma(m_j / M_j)}.$$

Здесь m_i – масса i-го компонента в растворе; M_i – молекулярная (атомная) масса этого вещества, и, следовательно, m_i / M_i – число молей i-го компонента в произвольном количестве раствора.

Очевидно, что $\Sigma x_i = 1$. Это простейшее условие нормировки и делает использование атомных или молярных долей наиболее употребительным в теоретических работах. Но в практической работе с металлическими, солевыми, шлаковыми и другими металлургическими растворами для прикладных расчетов часто употребляются так же следующие *единицы измерения концентраций*:

Молярные или **атомные проценты** (Y мол.%, Y ат.%):

$$Y \text{ мол.\%}, Y \text{ ат.\%} = 100 x_i.$$

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

Массовые проценты (y %): $y\,\% = 100 m_i / \Sigma m_j$.

Здесь Σm_j – масса раствора. У массовых процентов сопровождающий знак отсутствует.

5.5.2. Термодинамическое описание растворов

Рассмотрим, какие еще термодинамические переменные и функции (кроме концентраций) необходимы для описания свойств растворов. Прежде всего, к раствору *как целому* применимо понятие молярных термодинамических функций – внутренней энергии, энтальпии, энтропии, свободной энергии, относящихся к одному молю *раствора*. Под молем раствора подразумевают массовое количество M раствора, содержащее N_A (число Авогадро) молекул, в которых представлены все компоненты раствора пропорционально их молярным долям: $M = \Sigma x_i \cdot M_i$. Молярные величины *для всего раствора* обозначаются заглавной буквой с нижним индексом «m», например: H_m, S_m, G_m (от английского ***m****olar*).

Отметим, что поскольку компоненты раствора из-за взаимного влияния есть вещества с новыми термодинамическими свойствами, термодинамические функции раствора в общем случае не есть алгебраические суммы соответствующих функций для чистых компонентов. Поэтому для описания компонентов растворов как веществ в новом состоянии используют *парциальные молярные величины* – внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию, свободную энергию и т.п., относящиеся к *одному молю* индивидуального *вещества в растворе*. Парциальные молярные величины для компонентов растворов обозначаются соответствующей заглавной буквой с чертой над ней, например: $\overline{H}_i$, $\overline{S}_i$, $\overline{G_i}$.

Парциальные величины – аналог молярных величин для чистых веществ, но характеризующие данное вещество в *конкретном растворе с конкретной концентрацией*. Следовательно, они являются функциями не только пары простых термодинамических переменных, но и всех концентраций:

$$\overline{H}_i(T, p, x_1, ..., x_i, ..., x_n); \qquad \overline{S}_i(T, p, x_1, ..., x_i, ..., x_n);$$
$$\overline{G}_i(T, p, x_1, ..., x_i, ..., x_n); \qquad \overline{V}_i(T, p, x_1, ..., x_i, ..., x_n).$$

Исходя из физического смысла парциальных молярных величин (характеристик компонентов раствора) и молярных величин (характеристик всего раствора) легко увидеть линейную связь между ними:

$$\begin{aligned} V_m &= \Sigma x_i \cdot \overline{V}_i, \quad & H_m &= \Sigma x_i \cdot \overline{H}_i, \\ S_m &= \Sigma x_i \cdot \overline{S}_i, \quad & G_m &= \Sigma x_i \cdot \overline{G}_i. \end{aligned} \tag{5.98}$$

Умножив в (5.98) все члены на общее число молей $n = \Sigma n_i$ в некотором произвольном количестве раствора, с учетом того, что $x_i \cdot n = n_i$, на примере энтальпии имеем:

$$H_m \cdot n = \Sigma x_i \cdot n \cdot \overline{H}_i = \Sigma n_i \cdot \overline{H}_i = H, \tag{5.99}$$

где H – энтальпия всего раствора. Для других величин соответственно:

$$V = \Sigma n_i \cdot \overline{V}_i, \quad S = \Sigma n_i \cdot \overline{S}_i, \quad G = \Sigma n_i \cdot \overline{G}_i. \tag{5.99а}$$

Продифференцировав (5.99), (5.99а) по числам молей n_i, получаем следующие соотношения:

$$\overline{V}_i = \frac{\partial V}{\partial n_i}, \quad \overline{H}_i = \frac{\partial H}{\partial n_i}, \quad \overline{S}_i = \frac{\partial S}{\partial n_i}, \quad \overline{G}_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}, \tag{5.100}$$

которые во многих работах используют в качестве первичных определений парциальных молярных величин. В силу существования соотношений (5.100) термодинамические величины, относящиеся ко всему раствору, называют *интегральными*.

Парциальные величины (энтальпия, энтропия, свободная энергия и т.п.) зависят от набора и концентраций индивидуальных веществ, образующих раствор. Следовательно, парциальные молярные величины являются функциями не только температуры и давления (как для чистых веществ), но и состава раствора. Важно отметить, что для расчетов равновесий в системах, содержащих растворы, следует пользоваться условием равенства именно парциальных молярных потенциалов Гиббса (парциальных химических потенциалов) индивидуальных веществ во всех K фазах системы:

$$\begin{aligned}
&\overline{G}_i(T,\ p,\ x_1,\ldots,\ x_i\ldots,\ x_n)^I = \\
&= \overline{G}_i(T,\ p,\ x_1,\ldots,\ x_i\ldots,\ x_n)^{II} = \\
&= \overline{G}_i(T,\ p,\ x_1,\ldots,\ x_i\ldots,\ x_n)^{III} = \ldots \\
&\ldots = \overline{G}_i(T,\ p,\ x_1,\ldots,\ x_i\ldots,\ x_n)^K.
\end{aligned} \qquad (5.101)$$

Здесь римские цифры означают номер фазы (раствора).

Например, давление насыщенного пара *i*-го компонента раствора определяется из уравнения:

$$G_i^{\text{о газ}}(T) + \mathrm{R}T\ln(p_i / p_i^{\text{о}}) = \overline{G}_i^{конд}(T, x_1,\ldots, x_i,\ldots, x_n),$$

или

$$\ln(p_i) = \frac{\overline{G}_i^{конд}(T, x_1,\ldots, x_i,\ldots, x_n) - G_i^{\text{о газ}}(T)}{\mathrm{R}T} + \ln(p_i^{\text{о}}).$$

Для характеристики энергетических изменений в процессе образования раствора используют такие понятия, как термодинамические функции *смешения*, относящиеся как к одному молю раствора (интегральные величины), так и к каждому компоненту в отдельности (парциальные величины). Характеристики процесса смешения обозначаются верхним индексом «*M*» – от английского ***M****ixing* – смешение.

Парциальные молярные характеристики смешения в металлургии вводятся по определению как разница между значением функции для одного моля компонента в растворе и соответствующим значением для чистого компонента:

$$\begin{aligned}
&\Delta\overline{V}_i^M = \overline{V}_i - V_i^{\text{о}}; \qquad \Delta\overline{S}_i^M = \overline{S}_i - S_i^{\text{о}}; \\
&\Delta\overline{H}_i^M = \overline{H}_i - H_i^{\text{о}}; \qquad \Delta\overline{G}_i^M = \overline{G}_i - G_i^{\text{о}}.
\end{aligned} \qquad (5.102)$$

По физическому смыслу это означает, что для веществ в состоянии *раствора* за начало отсчета термодинамических функций приняты их значения для чистых веществ:

$$\begin{aligned}
&\overline{V}_i = V_i^{\text{о}} + \Delta\overline{V}_i^M; \qquad \overline{S}_i = S_i^{\text{о}} + \Delta\overline{S}_i^M; \\
&\overline{H}_i = H_i^{\text{о}} + \Delta\overline{H}_i^M; \qquad \overline{G}_i = G_i^{\text{о}} + \Delta\overline{G}_i^M.
\end{aligned} \qquad (5.103)$$

Или, по-другому, для веществ в растворах в качестве стандартного состояния выбрано их состояние в виде чистых веществ. Данный способ определения стандартного состояния для вещества в растворе называется *симметричным*: все компоненты раствора равноправны. Преимуществом такого выбора стандартного состояния является физическая прозрачность его формального определения и сравнительная легкость получения стандартных величин из опыта.

Интегральные молярные характеристики процесса смешения вводятся как разница между значением функции для одного моля раствора и соответствующим значением для набора чистых компонентов, взятых в количествах, необходимых для образования раствора заданного состава:

$$\begin{aligned}
\Delta V^M &= \Sigma x_i \cdot \overline{V}_i - \Sigma x_i \cdot V_i^{\circ} = V_m - \Sigma x_i \cdot V_i^{\circ};\\
\Delta S^M &= \Sigma x_i \cdot \overline{S}_i - \Sigma x_i \cdot S_i^{\circ} = S_m - \Sigma x_i \cdot S_i^{\circ};\\
\Delta H^M &= \Sigma x_i \cdot \overline{H}_i - \Sigma x_i \cdot H_i^{\circ} = H_m - \Sigma x_i \cdot H_i^{\circ};\\
\Delta G^M &= \Sigma x_i \cdot \overline{G}_i - \Sigma x_i \cdot G_i^{\circ} = G_m - \Sigma x_i \cdot G_i^{\circ}.
\end{aligned} \qquad (5.104)$$

Иными словами, интегральная молярная термодинамическая характеристика процесса смешения есть ее изменение при образовании одного моля раствора из чистых веществ, соответственно взятых в количествах x_i молей каждого.

Особое значение имеет интегральная молярная энтальпия ΔH^M, называемая так же *теплотой смешения* или теплотой образования одного грамм-моля раствора. Это – тепло, которое выделяется (или поглощается) при образовании в сумме одного моля раствора из x_i молей чистых веществ и которое экспериментально легко определяется в калориметре. Измерив теплоту смешения, легко рассчитать интегральную молярную энтропию ΔS^M и интегральную молярную свободную энергию смешения Гиббса ΔG^M. Последняя величина есть работа, необходимая для образования одного моля раствора из x_i молей чистых веществ (за исключением работы расширения). В заключение приведем сводную табл. 5.3 соотношений между парциальными и интегральными молярными величинами (на примере энтропии).

Таблица 5.3

Основные термодинамические соотношения для растворов

Молярные величины	
Парциальные (для i-го компонента)	Интегральные (для одного моля раствора в целом)
Абсолютные	
$\overline{S}_i = \dfrac{\partial S}{\partial n_i}; \quad \overline{S}_i = S_i^\circ + \Delta S_i^M$	$S_m = \Sigma x_i \overline{S}_i = \Sigma x_i S_i^\circ + \Sigma x_i \Delta S_i^M;$ $S_m = \Sigma x_i S_i^\circ + \Delta S^M$
Смешения	
$\Delta S_i^M = \overline{S}_i - S_i^\circ$	$\Delta S^M = \Sigma x_i \Delta S_i^M;$ $\Delta S^M = S_m - \Sigma x_i S_i^\circ$

5.5.3. Идеальные растворы

Результаты п. 5.2.5 легко обобщить на тела, состоящие из различных веществ. Прежде всего, вспомним, что некоторые термодинамические величины должны быть однородными функциями первого порядка по отношению к аддитивным переменным: числам различных частиц и объему. В формулах для их полных дифференциалов следует писать теперь вместо одного члена $\mu \cdot \mathrm{d}N$ сумму $\Sigma\mu_I \cdot \mathrm{d}N_i$, где N_i – число частиц i-го сорта, а μ_i – химические потенциалы соответствующих веществ. Например, для потенциала Гиббса имеем:

$$\mathrm{d}G = -S \cdot \mathrm{d}T + V \cdot \mathrm{d}p + \Sigma\mu_I \cdot \mathrm{d}N_i .$$

Потенциал Гиббса G – аддитивная функция первого порядка относительно N_i – количеств частиц каждого сорта. Отсюда с очевидностью следует: $G = \Sigma\mu_I \cdot N_i$, что является обобщением формулы $G = N \cdot \mu$. Химический потенциал какого-либо вещества есть потенциал Гиббса, приходящийся в среднем на одну молекулу. Следовательно, он не зависит от числа частиц данного компонента. В то же время химический потенциал данного вещества очевидно должен зависеть от вида и количества всех частиц, окружающих его частицы в растворе – через их взаимное силовое взаимодействие. Именно это силовое взаимодействие и находит свое отражение в функциональной зависимости изобарно-изотермического и

химического потенциалов от концентрации раствора. Поэтому химические потенциалы веществ в смеси зависят от давления p, температуры T и концентраций компонентов x_i: $\mu_i(p, T, \boldsymbol{x})$. Обращаем внимание, что химические потенциалы являются функциями от отношений чисел частиц x_i различных веществ. Поэтому в теоретических работах в качестве концентрации чаще всего и используют молярную долю x.

Рассмотрим подробнее явление зависимости термодинамических величин от концентрации. В п. 5.3.3 показано, что для идеальных газов, где нет взаимодействия между молекулами, парциальный потенциал Гиббса любого вещества равен его значению для чистого компонента и зависит от температуры T и парциального давления p_i по закону:

$$\overline{G}_i\,(T)^{(\text{газ})} = G_i\,(T)^{(\text{газ})} = G_i^{\text{o}}(T)^{(\text{газ})} + \text{R}\,T\ln(p_i/p^{\text{o}})\,, \qquad (5.105)$$

где $G_i^{\text{o}}(T)^{(\text{газ})}$ – потенциал при стандартном давлении $p°$, передающий только температурную зависимость; p_i – истинное (парциальное) давление данного компонента.

В смеси (растворе) газов при стандартном общем давлении молярная доля x_i равна $p_i/p°$. Тогда (5.105) переписывается в виде:

$$\overline{G}_i\,(T)^{(\text{газ})} = G_i^{\text{o}}(T)^{(\text{газ})} + \text{R}\,T\ln(x_i)\,. \qquad (5.106)$$

Представим теперь идеализированный конденсированный раствор, в котором смешиваются практически идентичные вещества A и B, обладающие следующими свойствами:

- одинаковы силовые характеристики взаимодействия как одноименных, так и разноименных молекул; это означает, что при растворении не происходит поглощения или выделения энергии (тепла);
- размеры молекул одинаковы; это означает, что замена молекул A на молекулы B и наоборот не вызывает изменения объема;
- давление насыщенного пара пропорционально молярной доле;
- для твердых веществ одинаковы сингонии кристаллических решеток.

Модель, описывающая растворы из идеально схожих веществ – простейшая из всех возможных математических моделей раство-

ров. В свое время она получила название *модели идеальных растворов*, а растворы называли *идеальными*.

Описываемые идеализированные системы должны вести себя при смешивании компонентов как идеальные газы:

- не изменять энтальпию системы: $\Delta H^M = 0;$
- не изменять суммарный объем системы: $\Delta V^M = 0.$

Но энтропии каждого из индивидуальных веществ, а с ними и энтропия системы в целом изменятся: $\Delta S^M \neq 0.$

Это изменение происходит за счет процесса самопроизвольного распределения каждого из веществ по всему суммарному объему исходных чистых, т.е. по большему объему пространства. Из-за изменения энтропии произойдет и изменение значения термодинамических потенциалов всех веществ.

Например, следует ожидать, что для обсуждаемого идеализированного типа растворов, в том числе и для конденсированных веществ, зависимость парциального изобарно-изотермического потенциала от концентрации должна описываться полным аналогом формулы (5.106):

$$\overline{G}_i\,(T) = G_i^{\circ}(T) + \mathrm{R}\,T\ln(x_i)\,. \qquad (5.107)$$

Следовательно, в модели идеальных растворов термодинамические функции каждого вещества зависят только от его собственной концентрации, и не зависят от концентраций других веществ. Действительно, ведь каждая отдельная молекула не испытывает изменения энергетического воздействия при изменении своего окружения во время образования идеального раствора.

Формулу (5.107) для конденсированных идеальных растворов можно вывести достаточно строго. Абсолютная энтропия конденсированных растворов, в отличие от чистых веществ, определяется уже двумя физическими составляющими:

1) связанной, как и для чистых веществ, только с тепловым движением частиц; обозначается символом S^{T};

2) связанной с появляющейся именно в растворах возможностью обмена местами (позициями) двух разнородных атомов; это так называемая *конфигурационная* составляющая S^{K} энтропии.

С другой стороны, энтропию раствора можно разбить на две логические части:

1) абсолютные энтропии чистых веществ $\Sigma x_i S_i^{\circ}$, имеющие только тепловую природу;

2) интегральную энтропию смешения ΔS^M.

Для нашего идеализированного раствора взаимное энергетическое взаимодействие одинаково для частиц всех компонентов. Поэтому тепловая составляющая для раствора имеет ту же величину, что и для чистых веществ по отдельности:

$$S^{\text{т}} = \Sigma x_i S_i^{\circ}.$$

Следовательно, интегральная молярная энтропия смешения ΔS^M идеального раствора в другом определении есть не что иное, как «конфигурационная энтропия»:

$$S^{\text{к}} = \Delta S^M. \qquad (5.108)$$

Вычислим конфигурационную энтропию для бинарного раствора, исходя из формулы Больцмана $S^{\text{к}} = \text{k} \cdot \ln (P^{\text{к}})$, где $P^{\text{к}}$ – вероятность реализации данного энергетического макросостояния через различные способы пространственного размещения (позиции) атомов.

Поскольку в нашем случае простейшей физической модели идеального раствора выполняется энергетическое условие $\Delta H^M = 0$, то пары *A*-*B* энергетически ничем не предпочтительнее парам *A*-*A* или *B*-*B*, и наоборот. Тогда понятно, что:

- атомы видов *A* и *B* распределены в различных узлах решетки случайным образом, равновероятно в любой позиции;
- возможен обмен любых атомов местами без изменения внутренней энергии и энтальпии, характеризующих макросостояние.

В этом случае величина $P^{\text{к}}$ равна числу перестановок из общего числа атомов ($N_A + N_B$), деленному на произведение числа перестановок из чисел атомов каждого вида:

$$P^{\text{к}} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!\,N_B!}.$$

Используя формулу Стирлинга $\ln N! = N \cdot \ln N - N$, получаем для конфигурационной энтропии

$$S^{к} = \mathrm{k} \cdot \ln (P^{к}) = \mathrm{k} \cdot [(N_A+N_B)\ln(N_A+N_B) - N_A \cdot \ln N_A - N_B \cdot \ln N_B].$$

В одном моле раствора полное число атомов $N_A + N_B$ равно числу Авогадро $\mathrm{N_A}$. Тогда $N_A = x_A \cdot \mathrm{N^A}$; $N_B = x_B \cdot \mathrm{N^A}$; $\mathrm{k} \cdot \mathrm{N^A} = \mathrm{R}$. Отсюда:

$$S^{к} = \mathrm{R} \cdot (-x_A \cdot \ln x_A - x_B \cdot \ln x_B)$$

и из (5.108):

$$\Delta S^{M} = \mathrm{R} \cdot (-x_A \cdot \ln x_A - x_B \cdot \ln x_B).$$

С помощью основных термодинамических соотношений, для парциальных *молярн*ых энтропий смешения, для каждого из компонентов идеального раствора имеем:

$$\Delta \overline{S}_i^{M} = -\mathrm{R} x_i \ln x_i .$$

Соответственно, парциальные молярные свободные энергии *смешения* компонентов идеального раствора равны:

$$\Delta \overline{G}_i^{M} = \mathrm{R} T \ln x_i ,$$

а парциальные молярные свободные энергии равны:

$$\Delta \overline{G}_i(T) = \Delta G_i^{o}(T) + \mathrm{R} T \ln x_i . \qquad (5.109)$$

С разбивкой энергии Гиббса на энтальпийную и энтропийную составляющие, получаем:

$$\Delta \overline{G}_i(T) = \Delta H_i^{o}(T) - T \cdot [S_i^{o}(T) - \mathrm{R} \ln(x_i)].$$

Заметим, что энергия смешения при образовании *идеального* раствора, определяемая как:

$$\Delta G^{M} = -T \Delta S^{M} = \mathrm{R} T \sum x_i \ln x_i ,$$

есть величина всегда отрицательная (ибо $x_i < 1$ всегда).

Это означает, что образование идеального раствора происходит самопроизвольно. При этом на концентрации компонентов идеального раствора не накладывается никаких дополнительных ограничений – они могут принимать любые значения от нуля до единицы. Говорят, что в системе образуется *непрерывный ряд* растворов или что в системе имеются растворы *с неограниченной растворимостью*.

Реальные растворы замещения с неограниченной растворимостью ближе всего подходят под определение идеальных. На практике модель идеальных растворов в подавляющем большинстве случаев (при обычных температурах и давлениях, когда расстояния между молекулами велико) с хорошей степенью точности применима к смесям газов. Смесь обычных, не очень тяжелых газов следует начинать рассматривать как реальную, не описываемую моделью идеальных растворов. Это происходит или при низких температурах (T < 100–50 К), или при повышенных давлениях (p > 10–100 атм). Смесь жидкостей тоже часто с достаточной степенью точности можно рассматривать как идеальный раствор.

Модель идеальных растворов часто используется при теоретическом исследовании не изученных систем просто из-за отсутствия каких-либо сведений о механизмах взаимодействия компонентов реального раствора. Поэтому и делается простейшее предположение.

5.5.4. Идеальные бинарные системы

Рассмотрим бинарную смесь веществ A и B, когда приближение идеальных растворов применимо к обеим фазам и неограниченная растворимость наблюдается как в первой, так и во второй фазах.

При равновесии двух фаз – двух бинарных растворов (жидкого ***L*** и твердого ***S***) в общем случае имеем шесть неизвестных:

четыре концентрации: $x_A^L,\ x_B^L,\ x_A^S,\ x_B^S$;

одну температуру T; *одно* давление p.

Поскольку давление мало влияет на равновесие в конденсированных средах, то в дальнейшем исключим его из числа неизвестных, которых останется всего пять. Не нарушая общности рассуждений, считаем первым и более легкоплавким компонентом вещество A, вторым – более тугоплавкое вещество B.

Закон сохранения материи, частным случаем записи которого является условие нормировки концентраций, дает два уравнения связи равновесных концентраций:

$$x_A^L + x_B^L = 1; \quad x_A^S + x_B^S = 1. \tag{5.110}$$

Одно из явных условий установления термодинамического равновесия, а именно равенство химических потенциалов компонентов в обеих фазах (см. пп. 5.2.5, 5.4.1), дает еще два уравнения. Запишем их через парциальные молярные потенциалы Гиббса при произвольной (неизвестной) температуре:

$$\overline{G}_A^S = \overline{G}_A^L; \qquad \overline{G}_B^S = \overline{G}_B^L.$$

Тогда, в случае идеальных растворов, имеем еще два уравнения связи, теперь уже равновесных концентраций и температур:

$$\begin{aligned} G_A^{\circ S}(T) + \mathrm{R}T\ln(x_A^S) &= G_A^{\circ L}(T) + \mathrm{R}T\ln(x_A^L); \\ G_B^{\circ S}(T) + \mathrm{R}T\ln(x_B^S) &= G_B^{\circ L}(T) + \mathrm{R}T\ln(x_B^L). \end{aligned} \tag{5.111}$$

Перегруппировав члены в уравнениях (5.111), используя соотношения (5.110), окончательно получим *два уравнения* относительно *трех неизвестных* величин: x_B^S, x_B^L, T:

$$\begin{aligned} \mathrm{R}T\ln(1-x_B^S) - \mathrm{R}T\ln(1-x_B^L) &= G_A^{\circ L}(T) - G_A^{\circ S}(T); \\ \mathrm{R}T\ln(x_B^S) - \mathrm{R}T\ln(x_B^L) &= G_B^{\circ L}(T) - G_B^{\circ S}(T). \end{aligned} \tag{5.112}$$

Неполные математические системы уравнений имеют бесконечное множество решений. В данном случае, при допущении о независимости потенциалов от давления, геометрическим местом точек решения системы (5.112) являются две линии:

$x_B^S(T)$ – описывающая температурную зависимость концентрации в твердой фазе и называемая линией *солидуса*;

$x_B^L(T)$ – описывающая температурную зависимость концентрации в жидкой фазе и называемая линией *ликвидуса*.

Несоответствие числа уравнений и неизвестных – обычный случай в термодинамике. Выход из такого положения в том, что каким-либо неизвестным придаются некоторые произвольные, но имеющие физический смысл, численные значения, а затем решают получающиеся полные системы уравнений. При этом следует стремиться выбирать задаваемые переменные так, чтобы образовывалась максимально простая система математических уравнений.

Заметим теперь, что если задаваться составом жидкой или твердой фазы и рассматривать систему (5.112) относительно температуры как неизвестной величины, то система уравнений трансцендентна и решается только численно. Обратная задача – нахождение неизвестных концентраций x_B^S и x_B^L в идеальном растворе при заданной температуре – имеет аналитическое решение. Поэтому ниже остановимся именно на этом варианте.

В уравнениях (5.112) разницу потенциалов Гиббса $G^{\circ L} - G^{\circ S}$ для двух фаз можно назвать свободной энергией плавления компонентов $\Delta G^{\circ_\text{пл}}(T)$ при произвольной температуре.

Обращаем внимание на тот факт, что входящая в (5.112) температура в общем случае отличается от температур плавления $T_A^{\text{пл}}$, $T_B^{\text{пл}}$ чистых компонентов. Поэтому $\Delta G^{\circ_\text{пл}}(T)$ здесь не равно нулю, как в однокомпонентных системах. Более того, в двухкомпонентных (и более сложных) системах нет однозначной температуры плавления: растворы начинают плавиться при одной температуре, а заканчивается процесс плавления при другой. Для растворов разных составов температуры начала и окончания процесса плавления существенно различны. Находить эти температуры теоретически как раз и следует из решения системы уравнений (5.112).

Проведем несложное математическое преобразование в (5.112):

$$x_B^S(T) = x_B^L(T) \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_B^{\circ_\text{пл}}(T)}{\mathrm{R}T}\right); \tag{5.113}$$

$$\frac{1 - x_B^S(T)}{1 - x_B^L(T)} = \exp\left(\frac{\Delta G_A^{\circ_\text{пл}}(T)}{\mathrm{R}T}\right), \tag{5.114}$$

и, подставляя (5.113) в (5.114), получаем явную функцию для расчета зависимости концентрации от температуры:

$$x_B^L(T) = \frac{\exp\left(\frac{\Delta G_A^{\circ_\text{пл}}(T)}{\mathrm{R}T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{\Delta G_A^{\circ_\text{пл}}(T)}{\mathrm{R}T}\right) - \exp\left(\frac{\Delta G_B^{\circ_\text{пл}}(T)}{\mathrm{R}T}\right)}. \tag{5.115}$$

Вычисления остальных концентраций x_B^S, x_A^L, x_A^S тривиальны и идут по формулам (5.113) и (5.110).

Перепишем уравнение (5.113) в виде:

$$\frac{x_B^L}{x_B^S} = \exp\frac{\Delta G_B^{\circ-\text{пл}}(T)}{\mathrm{R}T} = k_r, \qquad (5.116)$$

где k_r – отношение равновесных концентраций в разных фазах, называемое *коэффициентом распределения*. Уравнение (5.116) носит название *закона распределения Нернста*.

Поскольку $\Delta G_B^{\circ-\text{пл}} \neq 0$ при любой температуре, отличной от $T_B^{\text{пл}}$, из (5.116) очевидно, что $k_r \neq 1$ в общем случае. Это означает, что равновесные концентрации одного и того же вещества в разных фазах принципиально не равны между собой. Даже в идеальных растворах. Данное свойство очень широко используется на практике для глубокой очистки веществ путем многократного повторения процессов *испарения – конденсации* (переход жидкость – пар) или *плавления – кристаллизации* (переход жидкость – твердое). Процессы очистки, основанные на использовании неравномерного распределения веществ при фазовых переходах, без химических реакций, получили название *физических методов очистки*.

Конечно, из-за многообразия веществ в природе иногда получается такое сочетание термохимических свойств (H, S, c_p), что величина $\Delta G_B^{\text{пл}}$ случайно может оказаться близкой к нулю. Обычно это происходит для веществ, у которых близки температуры фазовых переходов, и коэффициент распределения k_r будет здесь равен примерно единице. Вариант $k_r = 1$ может (случайно!) реализоваться на практике и из-за реальности раствора. Эти варианты очень неприятны для технологов, так как здесь невозможно добиться разделения компонентов; для них физические методы очистки малоэффективны.

5.6. Физическая химия неидеальных растворов

5.6.1. Термодинамика неидеальных растворов

Исходя из общих положений термодинамики для парциального молярного потенциала Гиббса $\overline{G}_i(T,\mathbf{x})$ i-го компонента такого раствора, согласно (5.103) имеем:

$$\overline{G}_i(T,\boldsymbol{x}) = G_i^{\circ}(T) + \Delta\overline{G}_i^{M}(T,\boldsymbol{x}), \qquad (5.117)$$

где парциальная молярная энергия смешения Гиббса $\Delta\overline{G}_i^{M}(T,\boldsymbol{x})$ – дополнительная энергия, приобретенная чистым веществом из-за перехода в раствор. Это – пока неизвестная функция температуры и вектора $\boldsymbol{x}$ – набора концентраций всех компонентов раствора.

На практике, кроме парциальной энергии смешения компонента $\Delta\overline{G}_i^{M}(T,\boldsymbol{x})$, используют так же понятие *избыточной парциальной свободной энергии* $\Delta\overline{G}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})$ – той части энергии смешения $\Delta\overline{G}_i^{M}$ в реальном растворе, на которую она превышает $\mathrm{R}T\cdot\ln(x_i)$ – ее значение для идеальных растворов:

$$\Delta\overline{G}_i^{M}(T,\boldsymbol{x}) = \mathrm{R}T\ln(x_i) + \overline{G}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})$$

или
$$\overline{G}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x}) = \Delta\overline{G}_i^{M}(T,\boldsymbol{x}) - \mathrm{R}T\ln(x_i). \qquad (5.118)$$

Представив в (5.118) избыточную свободную энергию, выраженную через энтальпийную и энтропийную составляющие:

$$\begin{aligned}\overline{G}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x}) &= \overline{H}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x}) - T\cdot\overline{S}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x}) = \\ &= \Delta\overline{H}_i^{M}(T,\boldsymbol{x}) - T\cdot\Delta\overline{S}_i^{M}(T,\boldsymbol{x}) - \mathrm{R}T\ln(x_i) = \\ &= \Delta\overline{H}_i^{M}(T,\boldsymbol{x}) - T\cdot[\Delta\overline{S}_i^{M}(T,\boldsymbol{x}) + \mathrm{R}\ln(x_i)],\end{aligned}$$

после перегруппировки членов получаем выражения для избыточных парциальных энтальпии и энтропии:

$$\overline{H}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x}) \equiv \Delta\overline{H}_i^{M}(T,\boldsymbol{x}); \qquad (5.119)$$

$$\overline{S}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x}) = \Delta\overline{S}_i^{M}(T,\boldsymbol{x}) + \mathrm{R}\ln(x_i). \qquad (5.120)$$

Перепишем парциальный молярный потенциал Гиббса через стандартную составляющую, энергию смешения (образования) идеального раствора и избыточную свободную энергию, появляющуюся в реальном растворе:

$$\overline{G}_i(T,\boldsymbol{x}) = \underset{\substack{\textbf{стандартное}\\ \text{значение для}\\ \text{чистого в-ва}}}{G_i^{\circ}(T)} + \underset{\substack{\text{добавка в}\\ \textbf{идеальном}\\ \text{растворе}}}{\mathrm{R}T\ln(x_i)} + \underset{\substack{\text{избыточная часть}\\ \text{для } \textbf{реального}\\ \text{раствора}}}{\overline{G}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}$$

и внесем величину $\overline{G}_i^{\text{изб}}$ под знак логарифма концентрации:

$$\overline{G}_i(T,\boldsymbol{x}) = G_i^{\circ}(T) + \mathrm{R}T\ln\left[\exp\left(\frac{\overline{G}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}{\mathrm{R}T}\right)\cdot x_i\right] . \quad (5.121)$$

Введем обозначения:

$$\gamma_i(T,\boldsymbol{x}) = \exp\left(\frac{\overline{G}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}{\mathrm{R}T}\right) = \exp\left(\frac{\overline{H}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x}) - T\cdot\overline{S}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}{\mathrm{R}T}\right); \quad (5.122)$$

$$a_i(T,\boldsymbol{x}) = \gamma_i\cdot\boldsymbol{x},$$

и назовем величину $a_i(T,\boldsymbol{x})$ *термодинамической активностью*, или просто *активностью* компонента, а величину $\gamma_i(T,\boldsymbol{x})$ – *коэффициентом активности*. Тогда (5.121) запишется в виде:

$$\begin{aligned}\overline{G}_i(T,\boldsymbol{x}) &= G_i^{\circ}(T) + \mathrm{R}T\ln[\gamma_i(T,\boldsymbol{x})\cdot x_i] = \\ &= G_i^{\circ}(T) + \mathrm{R}T\ln[a_i(T,\boldsymbol{x})],\end{aligned} \quad (5.123)$$

совпадающем, по форме записи, с выражением (5.109) для парциального молярного потенциала Гиббса вещества в идеальном растворе, если молярные доли x_i заменить на активности a_i. С формальных позиций это означает, что за стандартное состояние вещества в реальном растворе выбрано его состояние в виде чистого вещества, а все описание неидеальности отнесено на счет активности a – неизвестной пока функции температуры T и вектора концентраций $\boldsymbol{x}$.

Новые термодинамические функции – *активности a и коэффициенты активности γ*, на которые в прикладных расчетах возлагается вся ответственность за описание неидеальности растворов, были введены Дж.Н. Льюисом. С их помощью формальное матема-

тическое изложение теории растворов общего типа становится столь же простым в записи, как и в теории идеальных растворов. Конечно, для осуществления практических расчетов, в рамках классической термодинамики требуется экспериментальное определение активностей и их зависимостей от температуры и концентраций.

Первый метод экспериментального определения активностей, предложенный самим Льюисом и широко используемый на практике до настоящего времени, основан на измерении давления насыщенных паров. Температурную зависимость давления насыщенного пара над идеальным раствором можно рассчитать, приравнивая значения парциальных молярных потенциалов Гиббса вещества в конденсированном и парообразном состояниях:

$$\overline{G}_i^{(\text{кнд})}(T, \boldsymbol{x}) = G_i^{\text{o}(\text{кнд})}(T) + \text{R}T\ln(x_i) =$$
$$= \overline{G}_i^{(\text{пар})}(T, p_i) = G_i^{\text{o}(\text{пар})}(T) + \text{R}T\ln(p_i^{(\text{ид})}).$$

Откуда, для случая идеальных конденсированного и газового растворов:

$$\ln(p_i^{(\text{ид})}) = \frac{\Delta G_i^{\text{o}(\text{кнд})}(T) - \Delta G_i^{\text{o}(\text{пар})}(T)}{\text{R}T} + \ln(x_i) \text{ [атм]}. \quad (5.124)$$

Формальная температурная зависимость давления насыщенного пара над неидеальным раствором по Льюису получается из (5.124):

$$\ln(p_i^{(\text{реал})}) = \frac{G_i^{\text{o}(\text{кнд})}(T) - G_i^{\text{o}(\text{пар})}(T)}{\text{R}T} + \ln(a_i) \text{ [атм]}, \quad (5.125)$$

куда вместо концентрации входит уже активность a_i $(T, \boldsymbol{x})$.

Заметим теперь, что в (5.124) и (5.125) выражение:

$$\frac{G_i^{\text{o}(\text{кнд})}(T) - G_i^{\text{o}(\text{пар})}(T)}{\text{R}T}$$

в соответствии с результатами п. 5.4.3, есть не что иное как:

$$\ln\frac{p_i^{\text{o}}(T)}{p^{\text{o}}(T)}.$$

Оно определяет зависимость давления насыщенного пара p_i° компонента i над чистым веществом (не путать с p° – стандарт-

ным давлением 1 атм), для которого $a = x \equiv 1$. Поэтому для давления насыщенного пара $p_i^{(\text{реал})}$ над реальным раствором из (5.125) имеем:

$$\ln[p_i^{(\text{реал})}(T, \boldsymbol{x})] = \ln[p_i^{\text{o}}(T)] + \ln[a_i(T, \boldsymbol{x})],$$
$$p_i^{(\text{реал})}(T, \boldsymbol{x})] = a_i(T, \boldsymbol{x}) \cdot p_i^{\text{o}}(T). \qquad (5.127)$$

Или, через коэффициенты активности:

$$p_i^{(\text{реал})}(T, \boldsymbol{x})] = \gamma_i(T, \boldsymbol{x}) \cdot x_i \cdot p_i^{\text{o}}(T). \qquad (5.128)$$

Откуда для расчета температурной и концентрационной зависимости активности по сериям экспериментов с чистым веществом и с растворами из (5.127) получаем:

$$a_i(T, \boldsymbol{x}) = \frac{p_i^{(\text{реал})}(T, \boldsymbol{x})}{p_i^{\text{o}}(T)}, \qquad (5.129)$$

или из (5.128) для коэффициентов активности:

$$\gamma_i(T, \boldsymbol{x}) = \frac{p_i^{(\text{реал})}(T, \boldsymbol{x})}{x_i \cdot p_i^{\text{o}}(T)}. \qquad (5.130)$$

В настоящее время для определения активностей используют и другие экспериментальные методы, например, очень широко – электрохимические. Для теоретического установления вида зависимости коэффициента активности от концентраций и температуры необходимо выходить за рамки термодинамического метода и использовать методы статистической и квантовой физики с привлечением понятий об атомной структуре материи.

5.6.2. Уравнение Гиббса – Дюгема

Для термодинамических активностей, вместо простого уравнения связи, имеющегося для концентраций ($\Sigma x_i = 1$), получаются более сложные соотношения, выводимые из определения потенциала Гиббса для смесей. Полный дифференциал потенциала Гиббса в его естественных переменных T, p, n записывается как:

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \Sigma\mu_i \mathrm{d}n_i, \qquad (5.131)$$

где символами химических потенциалов μ_i обозначены парциальные молярные потенциалы Гиббса – соответствующие частные производные:

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

С другой стороны, поскольку потенциал Гиббса есть аддитивная функция по отношению к количеству веществ:

$$G = \Sigma n_i \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \Sigma n_i \mu_i,$$

то его полный дифференциал можно записать как

$$\mathrm{d}G = \Sigma n_i \,\mathrm{d}\mu_i + \Sigma\mu_i \,\mathrm{d}n_i. \qquad (5.132)$$

Подставляя (5.132) в (5.131), получаем уравнение, называемое *уравнением Гиббса–Дюгема*:

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + \Sigma n_i \,\mathrm{d}\mu_i = 0. \qquad (5.133)$$

Оно определяет связи между количествами веществ n_i и изменениями химических потенциалов $\mathrm{d}\mu_i$ в изобарно-изотермических процессах (в которых $\mathrm{d}T$ и $\mathrm{d}p$ равны нулю):

$$\Sigma n_i \,\mathrm{d}\mu_i = 0. \qquad (5.134)$$

Поделив в (5.134) каждое слагаемое на Σn_i, получаем уравнение связи уже между концентрациями веществ и изменениями химических потенциалов в изобарно-изотермических процессах:

$$\Sigma x_i \,\mathrm{d}\mu_i = 0. \qquad (5.135)$$

Поделив теперь (5.135) на любое $\mathrm{d}x_j$ и переходя к частным производным, имеем:

$$\Sigma x_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}\right)_{p,T} = 0. \qquad (5.136)$$

Для бинарной смеси (5.136) запишется, например, так:

$$x_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{p,T} + x_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} = 0,$$

или, поскольку в ней $x_1 = 1 - x_2$:

$$(1-x_2)\cdot\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2}\right)_{p,T} + x_2\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} = 0. \qquad (5.137)$$

Поскольку химический потенциал μ есть молярный потенциал Гиббса G, то, дифференцируя (5.123) по концентрации второго компонента x_2, для бинарной смеси получаем:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2}\right)_{p,T} = \mathrm{R}T\cdot\left[\left(\frac{\partial\ln[\gamma_1(T,\boldsymbol{x})]}{\partial x_2}\right)_{p,T} - \frac{1}{1-x_2}\right];$$
$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} = \mathrm{R}T\cdot\left[\left(\frac{\partial\ln[\gamma_2(T,\boldsymbol{x})]}{\partial x_2}\right)_{p,T} + \frac{1}{x_2}\right]. \qquad (5.138)$$

Подставляя (5.138) в (5.137), получаем выражение, которое следует использовать в прикладных расчетах:

$$(1-x_2)\cdot\left[\left(\frac{\partial\ln[\gamma_1(T,\boldsymbol{x})]}{\partial x_2}\right)_{p,T} - \frac{1}{1-x_2}\right] + x_2\cdot\left[\left(\frac{\partial\ln[\gamma_2(T,\boldsymbol{x})]}{\partial x_2}\right)_{p,T} + \frac{1}{x_2}\right] =$$
$$= (1-x_2)\cdot\left(\frac{\partial\ln[\gamma_1(T,x_1,x_2)]}{\partial x_2}\right)_{p,T} + x_2\cdot\left(\frac{\partial\ln[\gamma_2(T,x_1,x_2)]}{\partial x_2}\right)_{p,T} = 0,$$

или, оставляя как неизвестную концентрацию только второго компонента:

$$(1-x_2)\cdot\left(\frac{\partial\ln[\gamma_1(T,x_2)]}{\partial x_2}\right)_{p,T} + x_2\cdot\left(\frac{\partial\ln[\gamma_2(T,x_2)]}{\partial x_2}\right)_{p,T} = 0, \qquad (5.139)$$

получаем уравнение связи между *двумя* коэффициентами активностей γ_1, γ_2 через *одну* концентрацию x_2. Формулу (5.139) часто так же называют уравнением Гиббса – Дюгема, хотя она менее общая, чем (5.133).

На этом возможности феноменологической термодинамики по формальному математическому описанию равновесий в системах с реальными растворами исчерпываются – в ней *нет и не может быть рецептов* для теоретического определения зависимости активностей от температуры и концентраций.

5.6.3. Статистическая трактовка энергетики растворов

Для того, чтобы численно исследовать равновесие в системах с реальными растворами, необходимо иметь практическую возможность вычислять парциальные молярные потенциалы Гиббса по уравнению (5.123):

$$\overline{G}_i(T,\boldsymbol{x}) = G_i^{\circ}(T) + \mathrm{R}T\ln(a_i) = G_i^{\circ}(T) + \mathrm{R}T\ln(\gamma_i \cdot x_i)\,.$$

Входящие в него коэффициенты активности γ_i или предварительно определяются из эксперимента, или рассчитываются по формуле (5.122):

$$\gamma_i(T,\boldsymbol{x}) = \exp\left(\frac{\overline{G}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}{\mathrm{R}T}\right) = \exp\left(\frac{\overline{H}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x}) - T\cdot\overline{S}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}{\mathrm{R}T}\right)$$

и где: $\overline{H}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x}) \equiv \Delta\overline{H}_i^{M}(T,\boldsymbol{x})$; $\overline{S}_i^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x}) = \Delta\overline{S}_i^{M}(T,\boldsymbol{x}) + \mathrm{R}\ln(x_i)$.

Предложим теперь статистическую трактовку избыточных величин $\overline{H}_i^{\text{изб}}$, $\overline{S}_i^{\text{изб}}$, фактически определяющих коэффициенты активности индивидуальных веществ. Для этого воспользуемся простейшим физическим представлением о конденсированных растворах на основе *решеточной модели* с учетом только парного взаимодействия и только ближайших частиц – так называемый *квазихимический подход*.

Под решеточной моделью понимается, что движение частиц сводится к колебаниям вокруг некоторых фиксированных равновесных положений – узлов кристаллической решетки, упорядоченно расположенных в любой точке пространства (существует дальний порядок структуры вещества). Это допущение абсолютно верно для твердых растворов кристаллических тел, но является достаточно спорным для жидкостей. Однако *ближний порядок* приблизительно одинаков как в твердых телах, так и в жидкостях. Основное различие этих фаз в том, что в кристаллах число ближайших соседей – *координационное число*[1] z – имеет четко определенную величину, в то время как для жидкостей оно постоянно изменяется во времени и можно говорить лишь о некоторых

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 1.4.1.

средних значениях. Причем z всегда меньше (и уменьшается с температурой) для жидкости из-за ее более «рыхлой» структуры, чем фиксированное для того же твердого вещества. Считается, что решеточная модель применима к жидкому состоянию вдали от критической точки.

При рассмотрении взаимодействия двух частиц зависимость потенциальной энергии ε каждой частицы от расстояния r обычно представляют в виде функции с двумя масштабными коэффициентами: энергетическим ε° и геометрическим σ:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon^\circ \cdot \varphi(\sigma/r).$$

Исходя из такого представления, можно получить (что показано ниже, в разделах 5.6.4–5.6.7) основные термодинамические соотношения для бинарных конденсированных растворов, по свойствам не слишком сильно отличающихся от идеальных, но достаточно часто встречающихся на практике. Это – растворы с полной (неограниченной) взаимной растворимостью компонентов во всем интервале концентраций. В данную категорию растворов входит подавляющее большинство смесей реальных газов и жидкостей-неэлектролитов, а так же многие твердые растворы замещения.

Обсудим физические аспекты принадлежности к растворам с неограниченной растворимостью, т.е. достаточно близким к идеальным. В этих реальных растворах не появляется значительного дополнительного силового воздействия на частицы веществ по сравнению с их чистым состоянием, что выполняется при условиях:

- *геометрических*:

  а) диаметры атомов d_A и d_B компонентов A и B примерно одинаковы; есть эмпирическое *правило Юм-Розери*, что неограниченная растворимость наблюдается в твердых растворах при различии в диаметрах частиц не более 15 %; в жидкостях это размерное ограничение значительно более слабое;

  б) для твердых веществ *одинаковы сингонии* кристаллических решеток;

- *энергетических*:

  а) энергии парного взаимодействия ε_{AB}, ε_{AA} и ε_{BB} близки между собой по величине, и поэтому значение интегральной энтальпии смешения ΔH^M относительно невелико ($|\Delta H^M| < \mathrm{R}T$);

б) дополнительно предполагается близость электронных структур компонентов, чтобы вид силовых функций φ парного взаимодействия был примерно одинаков.

Выполнение приведенных условий означает, что во всем диапазоне концентраций образуется твердый раствор замещения, не имеющий существенных искажений кристаллической решетки и заметных внутренних механических напряжений.

В ряде твердых растворов с $\Delta H^M < 0$, при достаточно низких температурах ($|\Delta H^M| > RT$), устанавливается упорядочение распределения атомов каждого сорта в кристаллической решетке по узлам определенного типа. При этом между одинаковыми атомами начинает наблюдаться дальний порядок их расположения. Из-за возрастания симметрии в этом сплаве возрастает число связей типа *A-B* по сравнению с хаотическим распределением атомов. Сплав, находящийся в таком состоянии, называется *упорядоченным*. При повышении температуры ($|\Delta H^M| > RT$) наблюдается переход части атомов со «своих» узлов на «чужие», и концентрации атомов на узлах различных типов становятся одинаковыми, т.е. сплав становится неупорядоченным в смысле отсутствия в нем дальнего порядка в расположении разнородных атомов. Дальний порядок узлов решетки, естественно, сохраняется.

Сравнительно небольшие абсолютные величины относительных различий в энергиях взаимодействия однородных (ε_{AA}, ε_{BB}) и разнородных (ε_{AB}) частиц позволяют предполагать, что в таком растворе не существует предпочтительности одного из видов пар связей типа *A-A*, *B-B* или *A-B*, и атомы обоих компонентов случайным образом расположены в упорядоченном пространстве узлов решетки. Такие растворы с хаотическим, *не имеющим дальнего порядка* расположением атомов примеси называются *неупорядоченными твердыми растворами*. Неупорядоченность и практическое отсутствие дальнодействия дают основания учитывать силы только парного взаимодействия и только соседних атомов. Тогда молярная энтальпия раствора H_m может рассматриваться как простейшая, линейная, функция чисел пар связей типа *A-A*, *B-B* и *A-B*:

$$H_m = P_{AA} \cdot \varepsilon_{AA} + P_{BB} \cdot \varepsilon_{BB} + P_{AB} \cdot \varepsilon_{AB}, \qquad (5.140)$$

где P_{AA}, P_{BB} и P_{AB} – числа пар атомов, дающих соответственно комбинации *A-A*, *B-B*, *A-B*.

Несмотря на упрощенность модели, такой подход дает возможность удовлетворительного объяснения ряда явлений, происходящих в сплавах металлов. В частности, позволяет наглядно пояснить появление основных видов диаграмм состояния. Более того, оказалось, что, несмотря на учет взаимодействия только ближайших соседей (сил ближнего порядка), он позволяет полуколичественно описать и явление *упорядочения* (установления дальнего порядка) в расположении атомов разнородных компонентов в узлах кристаллической решетки в некоторых твердых растворах. Полностью упорядоченное состояние соответствует определенным стехиометрическим составам сплавов с целочисленным соотношением компонентов и является своеобразным прообразом химического соединения с малой энергией образования. Поэтому рассмотрение только парного взаимодействия и только соседних атомов и называют квазихимическим подходом. Учет электронных сил только ближнего порядка и пренебрежение силами деформации из-за разности размеров атомов в основном определяют ограничения квазихимического подхода.

Энергии межатомной связи являются фундаментальными характеристиками веществ. Для простоты будем предполагать, что они не зависят от концентраций и температуры. Энергиям связей в (5.140) придадим в соответствии с термодинамическим правилом знаков отрицательные значения: знак «минус» указывает, что, при переходе от газообразного состояния с нулевой потенциальной энергией взаимодействия частиц к конденсированному энергия выделяется в окружающую среду. Заметим так же, что энергии парного взаимодействия ε_{AA} и ε_{BB} можно грубо оценить именно из энергии испарения или сублимации как энергии разрыва всех связей. Пусть z – координационное число, $\mathrm{N_A}$ – число Авогадро. Тогда:

$$\varepsilon_{AA}^{L} = -\frac{\Delta H_A^{\text{исп}}}{1/2 \cdot z \cdot \mathrm{N_A}}; \qquad \varepsilon_{AA}^{S} = -\frac{\Delta H_A^{\text{субл}}}{1/2 \cdot z \cdot \mathrm{N_A}};$$

$$\varepsilon_{BB}^{L} = -\frac{\Delta H_B^{\text{исп}}}{1/2 \cdot z \cdot \mathrm{N_A}}; \qquad \varepsilon_{BB}^{S} = -\frac{\Delta H_B^{\text{субл}}}{1/2 \cdot z \cdot \mathrm{N_A}}.$$

Множитель «$^1/_2$» появляется в силу того, что связи одинаковых атомов типа *A′-A″* подсчитываются дважды: сначала из позиции *A′*, затем из позиции *A″*. Это необходимо делать, поскольку положения *A′-A″* и *A″-A′*, являясь энергетически эквивалентными, представляют собой разные конфигурации позиций в пространстве и дают тем самым вклад в число возможных квантовых состояний системы – в *конфигурационную составляющую* энтропии.

В табл. 5.4 приведены физические характеристики некоторых переходных металлов, сплавы которых широко используются в практике ядерного и ракетно-космического комплексов. Серым фоном в ней выделены металлы, которые при высоких температурах в принципе могут давать ($\Delta a/a$ < 15 %), и во многих случаях (Zr–U, Zr–Hf, Ta–Nb, Ta–W, Ta–Mo, Nb–W, Nb–Mo и др.) дают между собой неограниченные твердые растворы. В то же время сплав Th–Cr ($\Delta a/a \approx 35$ %) в твердом состоянии дает полное отсутствие взаимной растворимости.

Таблица 5.4

Физические свойства некоторых ОЦК фаз переходных металлов

Металл	Параметр решетки *a*, нм	Температура плавления К	$\Delta H^{\text{пл}}_{T_{\text{пл}}}$	$\Delta H^{\text{субл}}_{298}$
			кДж/моль	
β-Th	0,4110	2023	19,2	598
β-Zr	0,3616	2125	19,7	603
β-Hf	0,3620	2503	25,5	619
γ-U	0,3524	1405	15,5	480
Ta	0,3303	3269	31,7	782
Nb	0,3299	2741	27,2	729
W	0,3165	3680	33,5	871
Mo	0,3147	2890	27,6	659
Cr	0,2885	2130	15,3	397

Из табл. 5.4 и рис. 5.17 видно так же, что существует определенная корреляция между температурой плавления и энтальпиями плавления и сублимации (за исключением хрома).

Вводя числа атомов N_A и N_B видов A и B в одном моле раствора ($N_A + N_B = \mathrm{N_A} = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро), имеем:

$$2P_{AA} + P_{AB} = z \cdot N_A, \qquad 2P_{BB} + P_{AB} = z \cdot N_B.$$

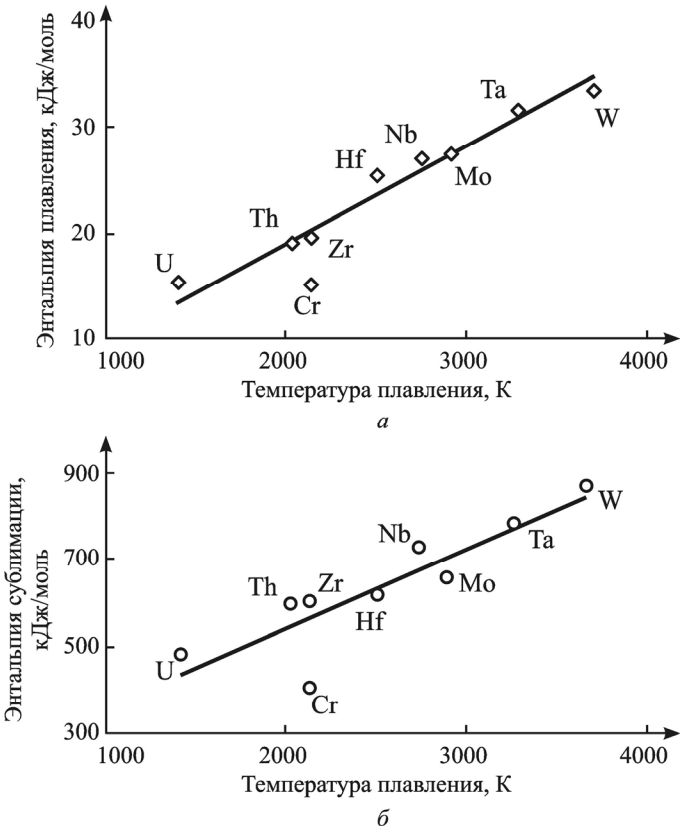


Рис. 5.17. Зависимость энтальпии плавления (*а*) и сублимации (*б*) от температуры плавления металлов

Исключая из (5.140) величины P_{AA} и P_{BB} с помощью последних двух уравнений, получаем для *интегральной молярно*й энтальпии раствора:

$$H_m = {}^1/_2 \cdot z \cdot N_A \cdot \varepsilon_{AA} + {}^1/_2 \cdot z \cdot N_B \cdot \varepsilon_{BB} + \\ + P_{AB} \cdot (\varepsilon_{AB} - {}^1/_2 \cdot \varepsilon_{AA} - {}^1/_2 \cdot \varepsilon_{BB}). \qquad (5.141)$$

Очевидно, что энтальпия H_A° одного моля чистого вещества A равна ${}^1/_2 \cdot z \cdot \mathrm{N_A} \cdot \varepsilon_{AA}$; для одного моля B имеем: $H_B^\circ = {}^1/_2 \cdot z \cdot \mathrm{N_A} \cdot \varepsilon_{BB}$. Так же очевидно, что $x_A = N_A/\mathrm{N_A}$, $x_B = N_B/\mathrm{N_A}$. Тогда получаем:

для энтальпии N_A атомов чистого A:

$$ {}^1/_2 \cdot z \cdot N_A \cdot \varepsilon_{AA} = x_A \cdot H_A^\circ ,$$

для энтальпия N_B атомов чистого B:

$$ {}^1/_2 \cdot z \cdot N_B \cdot \varepsilon_{BB} = x_B \cdot H_B^\circ .$$

Отсюда для величины *интегральной молярной теплоты смешения* раствора:

$$\Delta H^M = H_m - \Sigma x_i \cdot H_i^\circ$$

(из энтальпии одного моля реального раствора вычитаются энтальпии чистых компонентов в соответствующих количествах), из (5.141) получаем:

$$\Delta H^M = P_{AB} \cdot [\varepsilon_{AB} - {}^1/_2 (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})]. \qquad (5.142)$$

Следовательно, в квазихимическом приближении теплота смешения раствора заданного состава определяется числом пар связи P_{AB} разнородных атомов.

В одном моле раствора имеется всего $\mathrm{N_A} = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ позиций. Из них $x_A \cdot \mathrm{N_A}$ позиций заняты атомами вида A. Это означает, что вероятность нахождения атома A в произвольно выбранном узле равна молярной доле x_A. Если рассматривается конкретный атом вида A, то вероятность нахождения атома вида B в произвольной позиции будет равна молярной доле x_B. Вероятность такой комбинации, при которой один атом A находится в соседстве с одним атомом B (оба атома – уже в определенных позициях), равна поэтому $x_A \cdot x_B$. Тогда из ${}^1/_2 \cdot z \cdot \mathrm{N_A}$ связей в 1 моле полное число связей P_{AB} между разнородными атомами равно:

$$P_{AB} = 2x_A \cdot x_B \cdot ({}^1/_2 \cdot z \cdot \mathrm{N_A}) = x_A \cdot x_B \cdot z \cdot \mathrm{N_A} \qquad (5.143)$$

и

$$\Delta H^M = x_A \cdot x_B \cdot z \cdot \mathrm{N_A} \cdot [\varepsilon_{AB} - {}^1/_2 (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})]. \qquad (5.144)$$

«Двойка» в (5.143) появляется в силу того, что позиции *A–B* и *B–A* статистически равноправны и должны подсчитываться раздельно.

Введем для удобства величину Ω, определяемую уравнением:

$$\Omega = z \cdot N_A \cdot [\varepsilon_{AB} - {}^1/_2(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})], \qquad (5.145)$$

не зависящую от концентраций и называемую *параметром взаимодействия* (квазихимическим). Тогда интегральная молярная теплота смешения для одного моля раствора запишется как:

$$\Delta H^M = x_A \cdot x_B \cdot \Omega = (1 - x_B) \cdot x_B \cdot \Omega. \qquad (5.146)$$

Понятие «параметр взаимодействия» очень широко используется на практике; величины параметров взаимодействия определяются экспериментально и для бинарных систем табулируются в справочниках.

5.6.4. Совершенные растворы

В конденсированном веществе часто предполагается, что потенциальная энергия ε_i частицы сорта *i* есть сумма ее парных взаимодействий ε_{ij} с ближайшими *z* соседями различных сортов *j*, находящихся на расстояниях r_{ij} от нее:

$$\varepsilon_i = \sum_{j=1}^{Z} \varepsilon_{ij}(r_{ij}).$$

Полную потенциальную энергию частицы ε обычно представляют в виде функции с двумя масштабными коэффициентами ε° и *r*°:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon^\circ \cdot \varphi(r^\circ/r),$$

и трактуют следующим образом: потенциальная энергия взаимодействия принимает минимальное (причем отрицательное) значение ε° при минимально возможном равновесном расстоянии *r*° между центрами частиц. Символом «φ» обозначена некоторая силовая функция, в простейших случаях допускающая представление в виде двух степенных членов:

$$\varphi = -\alpha \cdot \left(\frac{r^\circ}{r}\right)^n + \beta \cdot \left(\frac{r^\circ}{r}\right)^m,$$

где α и β – константы, характеризующие соответственно силы притяжения и отталкивания; n, m – постоянные, характерные для взаимодействия данного типа.

Рассмотрим с этих простейших позиций модели специальных случаев растворов.

Идеальные растворы. Предположим, что законы притяжения и отталкивания частиц одинаковы как для взаимодействия *A*-*A*, так и *B*-*B* и *A*-*B*:

$$\varphi_{AA} = \varphi_{BB} = \varphi_{AB}. \qquad (5.147)$$

Для выполнения (5.147) из предыдущих формул очевидно требование равенства размеров всех частиц:

$$r^{o}_{AA} = r^{o}_{BB}, \qquad (5.148)$$

а для твердых тел неявно и требование одинаковости сингоний.



Рис. 5.18. Зависимость энергий взаимодействия в идеальных растворах от межатомного расстояния: $\varepsilon_{AA}(r) = \varepsilon_{BB}(r) = \varepsilon_{AB}(r)$

Допустим теперь, что и электронные структуры компонентов, а с ними и все парные энергии взаимодействия частиц в растворе одинаковы: $\varepsilon^{o}_{AA} = \varepsilon^{o}_{BB} = \varepsilon^{o}_{AB}$. Тогда энергии взаимодействия всех частиц при любых расстояниях между частицами, т.е. при всех температурах, одинаковы:

$$\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = \varepsilon_{AB}, \qquad (5.149)$$

что иллюстрирует рис. 5.18.

Условия (5.147)–(5.149) соответствуют формальному термодинамическому определению идеальных растворов (см. п. 5.5.3). Поскольку из (5.149) видно, что $\varepsilon_{AB} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$, из (5.145), (5.146) сразу формально математически следует: параметр взаимодействия Ω, а с ним и теплота образования ΔH^{M} идеального раствора равны нулю. В п. 5.5.3 этот результат просто постулировался; теперь он получил статистическое обоснование.

Совершенные растворы. Рассмотрим более реальный вариант раствора, в котором условия (5.147) и (5.148) выполняются, а вместо условия (5.149) допускается некоторое различие в энергиях взаимодействия:

$$\varepsilon_{AA} \neq \varepsilon_{BB}, \quad \text{но} \quad \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} << 1\right). \tag{5.150}$$

Условие (5.147) позволяет предположить по аналогии с газами (где функция φ единственна – это потенциал Леннард – Джонса), что в этом случае и для конденсированных сред выполняется правило нахождения энергии взаимодействия разнородных частиц как среднего геометрического для одинаковых:

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA} \cdot \varepsilon_{BB}}\,. \tag{5.151}$$

Тогда, используя разложение в ряд Тейлора, имеем:

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA} \cdot \varepsilon_{BB}} = \sqrt{\varepsilon_{AA} \cdot (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - \varepsilon_{AA})} =$$

$$= \sqrt{\varepsilon_{AA} \cdot (\varepsilon_{AA} + (\varepsilon_{BB} - \varepsilon_{AA}))} = \sqrt{\varepsilon_{AA}^2 + (\varepsilon_{AA}\Delta\varepsilon)} =$$

$$= \varepsilon_{AA} \cdot \sqrt{1 + \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{AA}}} = \varepsilon_{AA} \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{AA}} + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{AA}}\right)^2 + \ldots\right).$$

Ограничиваясь первым членом разложения, получаем:

$$\varepsilon_{AB} \approx \varepsilon_{AA} \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\varepsilon_{BB} - \varepsilon_{AA}}{\varepsilon_{AA}}\right) = \varepsilon_{AA} + \frac{1}{2} \cdot (\varepsilon_{BB} - \varepsilon_{AA}) =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot (\varepsilon_{BB} + \varepsilon_{AA}), \tag{5.152}$$

т.е. среднее геометрическое при небольших различиях в величинах всегда примерно равно среднему арифметическому. Рис. 5.19 иллюстрирует полученный результат.

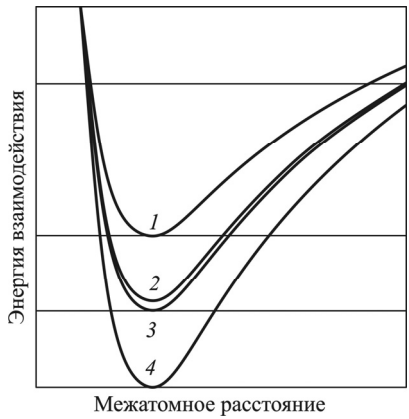


Рис. 5.19. Соотношение зависимостей энергий взаимодействия в совершенных растворах:

$1 - \varepsilon_{AA}(r)$; $\quad 2 - \sqrt{\varepsilon_{AA} \cdot \varepsilon_{BB}}$;

$3 - \varepsilon_{AB}(r) = ½\,(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$; $\quad 4 - \varepsilon_{BB}(r)$

Подставляя (5.152) в (5.145), (5.146), видим, что для данного класса растворов параметр взаимодействия $\Omega = z \cdot \mathrm{N_A} \cdot [\varepsilon_{AB} - 0{,}5(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})]$, а с ним и теплота смешения $\Delta H^M = (1 - x_B) \cdot x_B \cdot \Omega$ с точностью до первых членов разложения по разности энергий взаимодействия равны нулю, как и для идеальных растворов, хотя в принципе $\varepsilon_{AB} \neq \varepsilon_{AA} \neq \varepsilon_{BB}$, и любое $\Delta\varepsilon \neq 0$.

Поскольку энергии взаимодействия частиц компонентов раствора считаются здесь почти одинаковыми, то их размеры не изменятся при смешении из-за практического отсутствия изменения силового воздействия. Следовательно, для данного класса растворов можно считать не изменяющимся и суммарный объем системы при смешении. Поэтому парциальные молярные энтропии смешения $\Delta\overline{S}_i^M$ возникают только за счет конфигурационной составляющей и совпадают с таковыми для идеальных растворов.

Это означает, что избыточная энтропия смешения $\overline{S}_i^{\text{изб}}$ в обсуждаемых растворах равна нулю. С учетом того, что и $\overline{H}_i^{\text{изб}}$ у данного класса растворов равна нулю, то и избыточная энергия Гиббса $\overline{G}_i^{\text{изб}} = \overline{H}_i^{\text{изб}} - T\overline{S}_i^{\text{изб}}$ равна нулю. Следовательно, для совершенных растворов коэффициенты активности при всех концентрациях равны единице:

$$\gamma_i(T, \boldsymbol{x}) = \exp\left(\frac{\overline{G}_i^{\text{изб}}(T, \boldsymbol{x})}{\mathrm{R}T}\right) = \exp(0) = 1, \qquad (5.153)$$

а активности – молярным долям:

$$a_i(T, \boldsymbol{x}) = \gamma_t(T, \boldsymbol{x}) \cdot x_i = x_i\,. \qquad (5.154)$$

При этом парциальные давления компонентов раствора пропорциональны молярным долям во всем диапазоне концентраций. Действительно, подставляя (5.154) в (5.127), имеем:

$$p_i^{real}(T, \boldsymbol{x}) = a_i(T, \boldsymbol{x}) \cdot p_i^{\circ}(T) = x_i \cdot p_i^{\circ}(T)\,, \qquad (5.155)$$

где $p_i^{\circ}(T)$ – давление насыщенного пара над чистым веществом.

Из практики известно, что это условие выполняется для многих реальных растворов. Такие растворы, для компонентов которых выполняются теоретические условия (5.147), (5.148), (5.150) или

вытекающее из них практическое (5.155), назовем *совершенными*. Для их термодинамического описания полностью пригодны все формулы, полученные выше для идеальных растворов. Следовательно, под *совершенными* понимаются такие *реальные* растворы, к которым еще применимы законы *идеальных*.

5.6.5. Регулярные растворы

Рассмотрим раствор, в котором компоненты по-прежнему имеют одинаковые геометрические характеристики: $\sigma_{AA} = \sigma_{BB}$, но пусть их энергии и функции взаимодействия уже заметно различаются и для чистых компонентов, и для разнородных частиц:

$$\varepsilon_{AA} \neq \varepsilon_{BB} \neq \varepsilon_{AB};$$

$$\varphi_{12} \neq \varphi_{11} \neq \varphi_{22},$$

что часто наблюдается в растворах веществ с различными электронными структурами атомов. В этом случае соотношение (5.152)

$$\varepsilon_{AB} \approx \tfrac{1}{2}\,(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$$

перестает быть справедливым, и параметр взаимодействия Ω существенно отличен от нуля. При этом возможны два варианта, когда:

1) $\varepsilon_{AB} < \tfrac{1}{2}\,(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$; тогда:

$$\Omega = z \cdot \mathrm{N_A} \cdot [\varepsilon_{AB} - \tfrac{1}{2}\,(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})] < 0;$$

$$\Delta H^M = x_A \cdot x_B \cdot \Omega = (1 - x_B) \cdot x_B \cdot \Omega < 0;$$

здесь при образовании раствора тепло выделяется;

2) $\varepsilon_{AB} > \tfrac{1}{2}\,(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$; тогда $\Omega > 0$; $\Delta H^M > 0$, и при образовании раствора тепло поглощается.

Допустим, что различие в энергиях взаимодействия еще не кардинально, а таково, что выполняются условия:

$$|\varepsilon_{AA}| < |\varepsilon_{AB}| < |\varepsilon_{BB}|; \quad \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} < 1$$

и среднее арифметическое все еще близко к среднему геометрическому:

$$0,5 \cdot (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \approx \sqrt{\varepsilon_{AA} \cdot \varepsilon_{BB}}\,.$$

Сказанное выше иллюстрирует рис. 5.20.

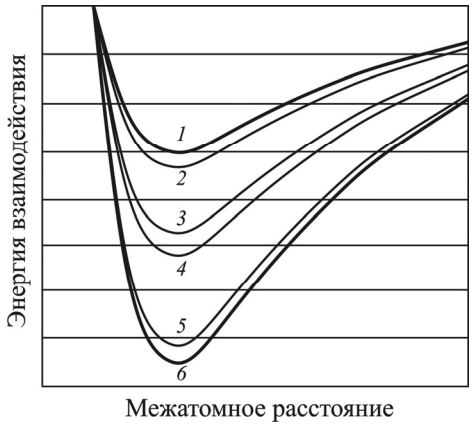


Рис. 5.20. Соотношение зависимостей энергий взаимодействия в регулярных растворах:
1 – $\varepsilon_{AA}(r)$;
2 – $\varepsilon_{AB} > \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$, $\Omega > 0$, $\Delta H^M > 0$;
3 – $\sqrt{\varepsilon_{AA} \cdot \varepsilon_{BB}}$;
4 – $\frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$;
5 – $\varepsilon_{AB} < \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$, $\Omega < 0$, $\Delta H^M < 0$;
6 – $\varepsilon_{BB}(r)$

Сделанные допущения позволяют по-прежнему считать достаточно обоснованным распределение всех атомов все еще произвольным, а размер частиц и суммарный объем системы практически не изменяющимся при смешении. Тогда, как и для совершенных растворов, избыточная энтропия всего раствора $S^{\text{изб}}$, а с ней и парциальные избыточные энтропии компонентов $\overline{S}_A^{\text{изб}}$, $\overline{S}_B^{\text{изб}}$ могут быть приравнены к нулю. Такие реальные растворы получили название *регулярных*. Для них по определению Гильдебранда выполняется условие:

$$\Delta S_{i\,\text{рег}}^{M} = \Delta S_{i\,\text{ид}}^{M} + S^{\text{изб}} = \Delta S_{i\,\text{ид}}^{M} = -\,\mathrm{R} \cdot \ln(x_i), \qquad (5.156)$$

в то время как интегральная энтальпия смешения ΔH^M не равняется нулю. Как следует из (5.146):

$$\Delta H_{\text{рег}}^{M} = \Delta H_{\text{рег}}^{\text{изб}} = x_A \cdot x_B \cdot \Omega = (1 - x_B) \cdot x_B \cdot \Omega \neq 0, \qquad (5.157)$$

ибо для регулярных растворов $\Omega \neq 0$.

Из выражения (5.157) видно, что реально измеряемая на практике интегральная молярная теплота смешения ΔH^M в модели регулярных растворов:

- линейно зависит от параметра взаимодействия Ω;

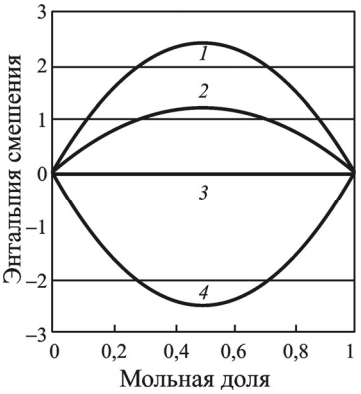


Рис. 5.21. Концентрационная зависимость интегральной молярной теплоты смешения ΔH^M, кДж/моль: *1* – $\Omega = +10$; *2* – $\Omega = +5$; *3* – $\Omega = 0$; *4* – $\Omega = -10$ (< 0)

• не зависит от температуры, так как по предположению не зависят от температуры энергии взаимодействия ε_{ij}, а с ними и Ω;

• ее зависимость от x_B (или от x_A) изображается параболой, расположенной симметрично относительно линии $x_A = x_B = 0{,}5$ (рис. 5.21).

Высота максимума определяется величиной Ω:

$$\Delta H^M_{\text{макс}} = 0{,}25 \cdot \Omega \quad \text{при} \quad x = 0{,}5.$$

На практике, наоборот, величину параметра взаимодействия определяют из экспериментальных данных по формуле $\Omega = 4 \cdot \Delta H^M|_{x=0,5}$.

Для возможности расчета активностей получим выражения для *парциальных молярн*ых энтальпий смешения $\Delta\overline{H}_i^M$ и *избыточных* энтальпий $\overline{H}_i^{\text{изб}}$ компонентов в регулярных растворах. Для бинарного раствора, с учетом нормировки концентраций ($x_A + x_B = 1$), имеем:

$$\Delta H^M = x_A \cdot \Delta\overline{H}_A^M + x_B \cdot \Delta\overline{H}_B^M = (1 - x_B) \cdot \Delta\overline{H}_A^M + x_B \cdot \Delta\overline{H}_B^M. \quad (5.158)$$

Вычислим частную производную (5.158) по x_B:

$$\frac{\partial \Delta H^M}{\partial x_B} = -\Delta\overline{H}_A^M + \Delta\overline{H}_B^M,$$

откуда

$$\Delta\overline{H}_B^M = \Delta\overline{H}_A^M + \frac{\partial \Delta H^M}{\partial x_B}.$$

Подставим результат в (5.158):

$$\Delta H^M = x_A \cdot \Delta\overline{H}_A^M + x_B \cdot \left(\Delta\overline{H}_A^M + \frac{\partial \Delta H^M}{\partial x_B} \right) = \Delta\overline{H}_A^M + x_B \cdot \frac{\partial \Delta H^M}{\partial x_B}$$

или
$$\Delta\overline{H}_A^M = \Delta H^M - x_B \cdot \frac{\partial \Delta H^M}{\partial x_B}. \qquad (5.159)$$

Продифференцируем теперь (5.146) по x_B:
$$\frac{\partial \Delta H^M}{\partial x_B} = \frac{\partial[(1-x_B)x_B\Omega]}{\partial x_B} = (1-2x_B)\cdot\Omega \qquad (5.160)$$

и подставим (5.146) и (5.160) в (5.159):
$$\Delta\overline{H}_A^M = \overline{H}_A^{\text{изб}} = (1-x_B)\cdot x_B\cdot\Omega - x_B\cdot(1-2x_B)\cdot\Omega = \\ = x_B^2\cdot\Omega = (1-x_A)^2\cdot\Omega. \qquad (5.161)$$

Аналогично:
$$\Delta\overline{H}_B^M = \overline{H}_B^{\text{изб}} = (1-x_B)^2\cdot\Omega. \qquad (5.162)$$

Подставляя (5.156), (5.161) и (5.162) в (5.120), для коэффициентов активности компонентов бинарного регулярного раствора получаем:
$$\gamma_A = \exp\left(\frac{\overline{G}_A^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}{\mathrm{R}T}\right) = \exp\left(\frac{\overline{H}_A^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x}) - T\cdot\overline{S}_A^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}{\mathrm{R}T}\right) = \\ = \exp\left(\frac{\overline{H}_A^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}{\mathrm{R}T}\right) = \exp\left((1-x_A)^2\frac{\Omega}{\mathrm{R}T}\right); \\ \gamma_B = \exp\left((1-x_B)^2\frac{\Omega}{\mathrm{R}T}\right). \qquad (5.163)$$

Для самих активностей из (5.122) имеем:
$$a_A = x_A\cdot\exp\left((1-x_A)^2\frac{\Omega}{\mathrm{R}T}\right); \\ a_B = x_B\cdot\exp\left((1-x_B)^2\frac{\Omega}{\mathrm{R}T}\right). \qquad (5.164)$$

Теория регулярных растворов, разработанная для двухкомпонентных растворов, применяется и к трехкомпонентным растворам. При этом используются параметры взаимодействия двухкомпонентных систем Ω_{AB}, Ω_{AC} и Ω_{BC}. Для моля тройного раствора избыточная энергия Гиббса, равная избыточной энтальпии и энтальпии смешения, записывается в виде суммы парных взаимодей-

ствий:

$$G^{\text{изб}} = H^{\text{изб}} = \Delta H^{M} = x_A \cdot x_B \cdot \Omega_{AB} + x_A \cdot x_C \cdot \Omega_{AC} + x_B \cdot x_C \cdot \Omega_{BC}. \quad (5.165)$$

Поскольку $\mathrm{R}T \ln(\gamma_i) = G_i^{\text{изб}} = \dfrac{\partial G^{\text{изб}}}{\partial x_i}$, то, дифференцируя (5.165) по молярным долям с учетом нормировки $x_A + x_B + x_C = 1$, получаем следующие формулы для расчета коэффициентов активности в тройных системах при произвольных концентрациях:

$$\mathrm{R}T \ln(\gamma_A) = x_B^2 \cdot \Omega_{AB} + x_C^2 \cdot \Omega_{AC} + x_B \cdot x_C \cdot (\Omega_{AB} + \Omega_{AC} - \Omega_{BC});$$

$$\mathrm{R}T \ln(\gamma_B) = x_A^2 \cdot \Omega_{AB} + x_C^2 \cdot \Omega_{BC} + x_A \cdot x_C \cdot (\Omega_{AB} + \Omega_{BC} - \Omega_{AC});$$

$$\mathrm{R}T \ln(\gamma_C) = x_A^2 \cdot \Omega_{AC} + x_B^2 \cdot \Omega_{BC} + x_A \cdot x_B \cdot (\Omega_{AC} + \Omega_{BC} - \Omega_{AB}).$$

Форма уравнений зависимости активностей a и коэффициентов активности γ от температуры и концентрации, описываемые уравнениями (5.163) и (5.164), полученные для бинарной смеси, обычно распространяется и на многокомпонентные, но разбавленные смеси. Для любого компонента с концентрацией x_i в такой смеси можем записать:

$$a_i = x_i \cdot \exp\left((1 - x_i)^2 \frac{\Omega_i}{\mathrm{R}T} \right), \quad (5.166)$$

где Ω_i – параметр парного взаимодействия этого компонента только с растворителем (матрицей).

5.6.6. Свойства регулярных растворов

Выше предполагалось, что все энергии взаимодействия ε_{ij} (а с ними, в соответствии с (5.145), и параметр взаимодействия Ω), не зависят от температуры. Тогда из (5.166) сразу следует, что логарифм активности $\ln(a_i)$ линейно зависит от $1/T$:

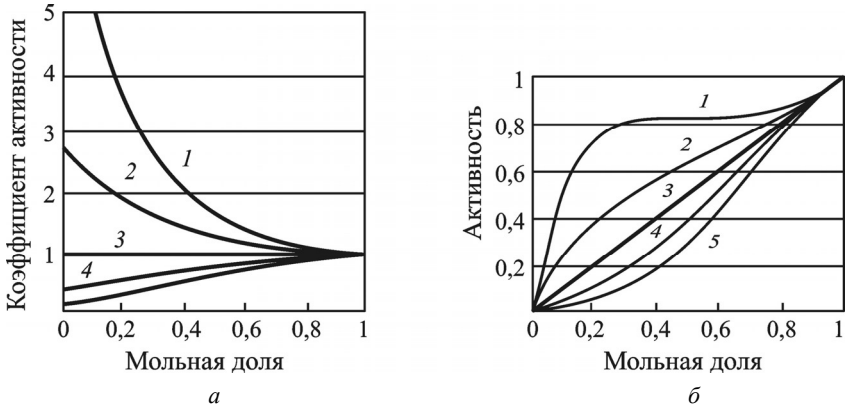
$$\ln(a_i) = \ln(x_i) + (1 - x_i)^2 \frac{\Omega_i}{\mathrm{R}T}. \quad (5.167)$$

Такая зависимость в математике носит название регулярной; отсюда и происходит термин *регулярные растворы*. Отклонение от

идеального поведения в них описывается только одним феноменологическим параметром – энергетической характеристикой Ω.

Несмотря на свою простоту, модель регулярных растворов позволяет объяснить многие наблюдающиеся для реальных растворов физические закономерности. Например, из (5.163) и (5.166) видно, что при $T \to \infty$ коэффициенты активности γ компонентов регулярных растворов стремятся к единице ($\exp(0) = 1$), а активности a – к молярным долям x при всех концентрациях, т.е. при повышении температуры регулярные растворы по термодинамическим свойствам приближаются к совершенным или идеальным.

Отметим, что на значения коэффициентов активностей (и самих активностей) оказывают влияние значения не самих параметров взаимодействия, а их безразмерная комбинация с температурой Ω/RT: растворы различных веществ имеют при разных температурах одинаковые избыточные энтальпии и энергии Гиббса, коэффициенты активностей и активности, если только у них совпадают величины Ω/RT. Это иллюстрирует рис. 5.22 для различных соотношений значений параметров взаимодействия и температуры.



а *б*

Рис. 5.22. Численный пример влияния величины параметра взаимодействия в модели регулярных растворов на значения коэффициента активности (*а*) и активности (*б*):
1 – $\Omega/RT = +2$; *2* – $\Omega/RT = +1$; *3* – $\Omega/RT = 0$; *4* – $\Omega/RT = -1$; *5* – $\Omega/RT = -2$

Из этого же рисунка видно, что коэффициенты активности стремятся к единице, а активности к молярным долям для любого

компонента, который начинает доминировать ($x_i \to 1$) в составе раствора, т.е. для растворителя в предельно разбавленных растворах выполняются условия:

$$\lim[\gamma_i(x_i \to 1)] = \lim\left[\exp\left((1-(x_i \to 1))^2 \frac{\Omega_i}{RT}\right)\right] = \exp(0) = 1;$$

$$\lim[a_i(x_i \to 1)] = \lim\left[\exp\left((1-(x_i \to 1))^2 \frac{\Omega_i}{RT}\right)\right] \cdot x_i = \exp(0) \cdot x_i = x_i.$$

В этом случае из формулы (5.128):

$$p_i^{\text{реал}}(T, \boldsymbol{x})] = \gamma_i(T, \boldsymbol{x}) \cdot x_i \cdot p_i^{\text{o}}(T)$$

следует, что при $x_i \to 1$ давление насыщенного пара этого компонента пропорционально молярной доле и описывается тем же уравнением, что и для идеальных растворов:

$$p_i^{\text{реал}}(T, \boldsymbol{x})] = x_i \cdot p_i^{\text{o}}(T). \qquad (5.168)$$

Данная закономерность, экспериментально установленная Ф. Раулем, носит название *закона Рауля*. Область концентраций, где начинает выполняться закон Рауля, носит название *предельно разбавленных растворов*. Отметим так же, что реальные растворы в состоянии предельного разбавления очень часто также называют *идеальными*, что вносит определенную путаницу в терминологию.

Заметим, что линейная зависимость (5.168) выполняется в идеальных и совершенных растворах при любых концентрациях. Поэтому по отклонению давления пара от закона Рауля принято судить о степени неидеальности реальных растворов.

Так как энергии взаимодействия ε_{AB}, ε_{AA} и ε_{BB} являются, по определению, величинами отрицательными, то при взаимодействии между частицами разного сорта более сильном, чем взаимодействие между частицами одного сорта:

$$\varepsilon_{AB} < \tfrac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}),$$

(кривая *5* на рис. 5.20) величины Ω, $\Delta\overline{H}_A^{\text{изб}}$ и $\Delta\overline{H}_B^{\text{изб}}$ отрицательны, и раствор характеризуется отрицательным отклонением от законов совершенных растворов и от закона Рауля; оба компонента имеют коэффициенты активности, меньшие единицы ($\Omega < 0$), но, конечно, положительные (см. рис. 5.22).

В случае если сильнее взаимодействие одинаковых частиц, когда $\varepsilon_{AB} > \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$ (см. кривую *2* на рис. 5.20), наблюдается положительное отклонение от законов совершенных растворов ($\Omega > 0$), и оба компонента имеют коэффициенты активности больше единицы. При этом активности могут существенно отличаться от молярных долей; их расчетные значения могут (теоретически!) превышать единицу, что иллюстрирует рис. 5.23.

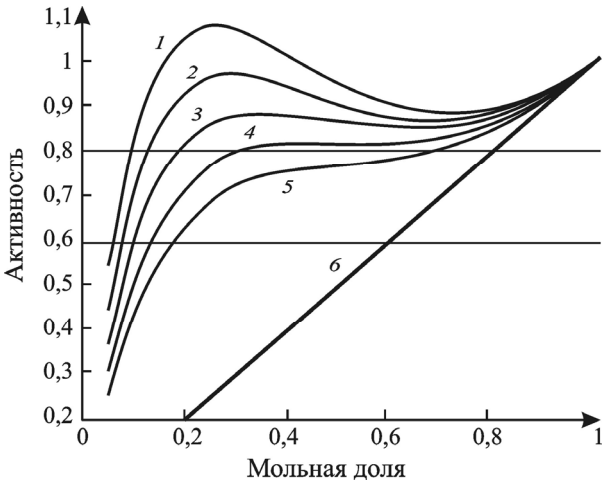


Рис. 5.23. Взаимосвязь активности и молярной доли при больших положительных параметрах взаимодействия:
1 – Ω /RT = +2,6;
2 – Ω /RT = +2,4;
3 – Ω /RT = +2,2;
4 – Ω /RT = +2,0;
5 – Ω /RT = +1,8;
6 – Ω /RT = 0

Коэффициент активности в предельно разбавленных растворах для растворенного компонента при $x_i \to 0$ стремится к некоторому конечному значению, отличному от единицы:

$$\lim_{x_i \to 0}(\gamma_i) = \lim_{x_i \to 0}\left[\exp\left((1-x_i)^2 \frac{\Omega_i}{RT}\right)\right] = \exp\left(\frac{\Omega_i}{RT}\right) \neq 1. \quad (5.169)$$

Подставляя (5.168) в (5.128), получаем:

$$p_i^{real}(T, x_i)] = \exp\left(\frac{\Omega_i}{RT}\right) \cdot x_i \cdot p_i^{o}(T) = K_\Gamma \cdot x_i \cdot p_i^{o}(T). \quad (5.170)$$

Как видим, и для растворенного компонента в предельно разбавленном растворе давление насыщенного пара подчиняется закону прямой пропорциональной зависимости от его молярной доли и давления пара над чистым компонентом, но уже с некоторым ко-

эффициентом $K_Г$, отличным от единицы. Эту закономерность феноменологически установил Генри; уравнение (5.170) называется *законом Генри*, а коэффициент $K_Г = \exp\left(\frac{\Omega}{RT}\right)$ – константой Генри. Здесь же дано ее физическое содержание, из которого видно, что константа Генри вовсе не является константой, а зависит от температуры.

Строго говоря (см. (5.169)), константа Генри зависит и от концентрации, т.е. эмпирический закон Генри является предельным и не выполняется ни при каких сколь угодно малых, но все же конечных концентрациях примеси. Поэтому справедливость законов Рауля и Генри следует понимать не в абсолютном смысле, а в рамках экспериментальной точности, когда из-за погрешности определения величин, входящих в линейное соотношение (5.169), можно пренебречь дополнительными поправками. Область концентраций, где экспериментально выполняется закон Генри (или Рауля) называется *областью Генри*, а раствор – *предельно разбавленным*.

Для умеренной положительной неидеальности ($\Omega/RT < 2$ и компоненты растворяются неограниченно) граница применимости закона Генри с точностью лучше 1% оценивается как 0,25–0,50 мол.%. При более высокой положительной неидеальности, когда компоненты ограниченно растворимы ($\Omega/RT > 2$), ширина области Генри (предельно разбавленных растворов) уменьшается. И, наоборот, в растворах, более близких по свойствам веществ, область Генри расширяется. Например, для $\Omega/RT = 0{,}16$ область предельно разбавленных растворов оценивается как диапазон концентраций до 3 мол.%. Заметим также, что выполнимость закона Рауля всегда наблюдается в большей области концентраций, чем закона Генри (см. рис. 5.22,*б*).

5.6.7. Субрегулярные и квазирегулярные растворы

Полученные уравнения для модели регулярных растворов, несмотря на ее простоту, качественно характеризуют все основные особенности неидеальности и позволяют пояснить появление всех основных видов диаграмм состояния. Ван Лаар показал это на

примере сплавов металлов. Однако на практике в количественном отношении постоянно имеются отклонения от описания растворов простой регулярной моделью. Поэтому необходимо уточнить правомерность принятых выше допущений.

Например, энтропия колебаний твердого раствора не является в точности линейной функцией состава, но это второстепенный фактор; из всех допущений наиболее уязвимым является предположение о равенстве параметров решеток всех компонентов раствора. Разница размеров частиц не имеют существенного значения для непрерывных твердых растворов (растворов с неограниченной растворимостью), поскольку они могут существовать только при условии, что параметры решетки чистых металлов различаются незначительно (< 15 %).

Пусть частицы имеют настолько разные размеры, что параметр решетки твердого раствора уже заметно изменяется с составом, но тип решетки и координационное число в растворе сохраняется. При этом в твердом теле возникают упругие напряжения, под влиянием которых изменяются размеры частиц; объем смеси становится отличным от суммы объемов чистых компонентов. Поэтому следует ожидать зависимости и энергий взаимодействия, и энтропии раствора от концентрации.

В жидком состоянии *полная смешиваемость* обнаруживается у большинства систем, даже если молекулярные объемы чистых компонентов сильно отличаются друг от друга. Действительно, атомы или молекулы жидкости находятся в постоянном беспорядочном и интенсивном движении. Единственным ограничением в отношении перемещения частиц является сохранение в среднем их числа в единице объема. Очевидно поэтому, что структура жидкости значительно менее упорядочена и более рыхлая, чем структура кристалла. Это и допускает расширение области растворимости в жидком состоянии по сравнению с твердым.

Рассмотрим влияние размерного фактора на свойства жидких растворов. Прежде всего, заметим, что введение в жидкость частицы другого размера не вызовет упругих напряжений – частицы жидкости легко, без энергетического барьера, сдвигаются относительно друг друга. Так как в жидкости не все атомы находятся в минимальном энергетическом положении, которое соответствует максимальному числу ближайших соседей, энергия жидкости по

абсолютной величине всегда больше, чем энергия кристалла; на плавление всегда надо подвести энергию извне. Но по модулю она меньше, чем у твердых тел, и поэтому меньше взаимное силовое влияние частиц жидкости друг на друга. Кроме того, плотность жидкостей обычно примерно на 10 % меньше, а расстояния между частицами больше, чем в кристаллах, что еще уменьшает энергию взаимодействия разнородных частиц.

Все это приводит к тому, что *интегральная энтальпия* смешения ΔH^M, а с ней и *парциальные молярн*ые энтальпии $\Delta \overline{H}_i^M$, и *избыточные* парциальные энтальпии $\overline{H}_i^{\text{изб}}$ в жидкостях очень часто *близки к нулю*. Модель регулярных растворов в этом случае вырождается в модель совершенных ($\Omega = 0$). Но размерный фактор существенно сказывается на энтропии смешения ΔS^M, и *модель совершенных растворов для жидкостей не всегда адекватна*.

Пусть, например, атомы *B* значительно больше, чем атомы *A*. Тогда очевидно, что число ближайших соседей для разбавленного раствора металла *B* в металле *A* будет больше числа ближайших соседей для разбавленного раствора металла *A* в металле *B*. Поэтому число ближайших соседей (координационное число *z*) в таких растворах для каждой частицы изменяется на протяжении всего интервала концентраций. Эти конфигурационные изменения находят отражение в появлении у парциальной молярной энтропии смешения $\Delta \overline{S}_i^M(T, \boldsymbol{x})$ избыточной составляющей $\overline{S}_i^{\text{изб}}(T, \boldsymbol{x})$ над конфигурационной компонентой, равной $-\mathrm{R}\ln(x_i)$ для идеальных, совершенных и регулярных растворов:

$$\Delta \overline{S}_i^M(T, \boldsymbol{x}) = -\mathrm{R}\ln(x_i) + \overline{S}_i^{\text{изб}}(T, \boldsymbol{x}),$$

у которых координационное число не изменяется с составом.

Следовательно, в *растворе из частиц разных размеров коэффициенты активности должны отличаться от единицы*, даже если интегральная молярная теплота смешения ΔH^M равна нулю. Действительно, из самого общего термодинамического соотношения (5.122), для бинарного раствора имеем:

$$\gamma_A(T,\boldsymbol{x}) = \exp\left(\frac{\overline{H}_A^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x}) - T\cdot\overline{S}_A^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}{\mathrm{R}T}\right) = \exp\left(\frac{-\overline{S}_A^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}{\mathrm{R}}\right);$$
$$\gamma_B(T,\boldsymbol{x}) = \exp\left(\frac{-\overline{S}_B^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}{\mathrm{R}}\right). \qquad (5.171)$$

Определим функциональную зависимость коэффициентов активности от температуры и концентрации для обсуждаемого класса растворов, имеющих частицы разных размеров, но обладающих нулевой энтальпией смешения. Считается общепринятым, что для бинарного раствора зависимость коэффициентов активности от концентрации можно представить в виде обычной формы разложения *в степенной ряд по малому параметру*:

$$\ln(\gamma_A) = \alpha_1\cdot(1-x_A) + \tfrac{1}{2}\cdot\alpha_2\cdot(1-x_A)^2 + \\ + \tfrac{1}{3}\cdot\alpha_3\cdot(1-x_A)^3 + \tfrac{1}{4}\cdot\alpha_4\cdot(1-x_A)^4 \ldots; \qquad (5.172)$$

$$\ln(\gamma_B) = \beta_1\cdot(1-x_B) + \tfrac{1}{2}\cdot\beta_2\cdot(1-x_B)^2 + \\ + \tfrac{1}{3}\cdot\beta_3\cdot(1-x_B)^3 + \tfrac{1}{4}\cdot\beta_4\cdot(1-x_B)^4 \ldots, \qquad (5.173)$$

где коэффициенты α, β – некоторые функции температуры.

Поскольку существует уравнение Гиббса–Дюгема (5.139), то между коэффициентами α_i, β_i имеется определенная связь. Подставляя (5.172) и (5.173) в (5.139) и выполнив соответствующее дифференцирование, получим:

$$\alpha_1 = \beta_1 = 0; \qquad \beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \ldots;$$
$$\beta_3 = -\alpha_3 - 2\alpha_4 - 3\alpha_5 + \ldots .$$

Если в (5.172), (5.173) ограничиться вторым, ненулевым, членом разложения, имеем: $\beta_2 = \alpha_2$.

Положив, что $\alpha_2 = \beta_2 = 2\Omega/\mathrm{R}T$, получим выражение, соответствующее формуле (5.163), выведенной выше для коэффициентов активности по модели регулярных растворов:

$$\ln(\gamma_A) = \frac{\Omega \cdot (1-x_A)^2}{\mathrm{R}T} = \frac{\overline{H}_A^{\text{изб}}}{\mathrm{R}T};$$
$$\ln(\gamma_B) = \frac{\Omega \cdot (1-x_B)^2}{\mathrm{R}T} = \frac{\overline{H}_B^{\text{изб}}}{\mathrm{R}T}, \qquad (5.174)$$

в которых энергетический параметр Ω считается не зависящим от температуры. Если теперь в (5.171) положить

$$-\frac{\overline{S}_A^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}{\mathrm{R}} = \frac{1}{2}\alpha_2 \cdot (1-x_A)^2, \qquad -\frac{\overline{S}_B^{\text{изб}}(T,\boldsymbol{x})}{\mathrm{R}} = \frac{1}{2}\alpha_2 \cdot (1-x_B)^2$$

и допустить, что α_2 не зависит от температуры, то, вводя обозначение $s = \alpha_2 = \dfrac{2\overline{S}^{\text{изб}}}{\mathrm{R}(1-x)^2}$, получим выражения, сходные по форме для регулярных растворов:

$$\ln(\gamma_A) = -\frac{\overline{S}_A^{\text{изб}}}{\mathrm{R}} = \frac{-s \cdot (1-x_A)^2}{\mathrm{R}};$$
$$\ln(\gamma_B) = -\frac{\overline{S}_B^{\text{изб}}}{\mathrm{R}} = \frac{-s \cdot (1-x_B)^2}{\mathrm{R}}, \qquad (5.175)$$

но в которые входят величины, связанные уже не с *энергетическими*, а *энтропийными* характеристиками процесса растворения. Растворы, поведение которых адекватно описывается формулами (5.175), получили название *субрегулярных*. Из (5.175) видно, что в субрегулярных растворах коэффициенты активности, а с ними и активности компонентов не зависят от температуры.

В моделях регулярных и субрегулярных растворов по отдельности учитываются либо *энергетические*, либо *размерные* факторы. В общем же случае при смешении компонентов эти факторы проявляются вместе. Если оставаться в пределах точности сделанных выше допущений, то для более полного описания температурной и концентрационной зависимости коэффициентов активности разумно объединить формулы (5.174) и (5.175):

$$\ln(\gamma_A) = \frac{(\Omega - sT)\cdot(1-x_A)^2}{\mathrm{R}T}; \quad \ln(\gamma_B) = \frac{(\Omega - sT)\cdot(1-x_B)^2}{\mathrm{R}T}. \qquad (5.176)$$

Данная модель растворов получила название *квазирегулярных*. В моделях квазирегулярных растворов сохраняют форму записи (5.163), но параметр взаимодействия считают линейно зависящим от температуры:

$$\Omega = h - sT. \tag{5.177}$$

Физическая природа такой зависимости была раскрыта выше: h – это энтальпийный вклад в неидеальность раствора, s – энтропийный. Феноменологические коэффициенты h и s определяются экспериментально.

5.7. Термодинамическая теория диаграмм состояния

5.7.1. Постановка задачи

Для получения представления об общем виде диаграмм состояния и его зависимости от знака и величины параметра взаимодействия Ω рассмотрим термодинамические законы равновесия в неидеальных системах. Для простоты ограничимся случаем регулярных бинарных растворов.

Главным из явных условий термодинамического равновесия в неидеальных системах остается равенство химических потенциалов компонентов в разных фазах. По аналогии с идеальными системами (см. выражение (5.111)), запишем условие равновесия твердой и жидкой фаз через парциальные молярные потенциалы Гиббса. Для этого, согласно рекомендации Льюиса, заменим в (5.111) концентрации на активности:

$$\begin{aligned} G_A^{oS}(T) + \mathrm{R}T\ln(a_A^S) &= G_A^{oL}(T) + \mathrm{R}T\ln(a_A^L); \\ G_B^{oS}(T) + \mathrm{R}T\ln(a_B^S) &= G_B^{oL}(T) + \mathrm{R}T\ln(a_B^L). \end{aligned} \tag{5.178}$$

Для вычисления активностей согласно теории регулярных растворов имеем уравнения:

$$a_A^S = x_A^S \exp\left(\frac{(1-x_A^S)^2\Omega_S}{\mathrm{R}T}\right); \qquad a_A^L = x_A^L \exp\left(\frac{(1-x_A^L)^2\Omega_L}{\mathrm{R}T}\right); \tag{5.179}$$

$$a_B^S = x_B^S \exp\left(\frac{(1-x_B^S)^2\Omega_S}{\mathrm{R}T}\right); \qquad a_B^L = x_B^L \exp\left(\frac{(1-x_B^L)^2\Omega_L}{\mathrm{R}T}\right). \tag{5.180}$$

Воспользовавшись справедливыми и для неидеальных систем условиями нормировки концентраций (5.110):

$$x_A^L + x_B^L = 1; \qquad x_A^S + x_B^S = 1,$$

подставляя их в (5.179) вместе с (5.180) в (5.178), получаем:

$$\begin{aligned} \mathrm{R}T \ln \frac{1-x_B^S}{1-x_B^{liq}} + \left(G_A^{oL}(T) - G_A^{oS}(T)\right) &= \left(x_B^S\right)^2 \Omega_S - \left(x_B^L\right)^2 \Omega_L; \\ \mathrm{R}T \ln \frac{x_B^S}{x_B^L} + \left(G_B^{oL}(T) - G_B^{oS}(T)\right) &= \left(1-x_B^S\right)^2 \Omega_S - \left(1-x_B^L\right)^2 \Omega_L. \end{aligned} \tag{5.181}$$

Как и в случае идеальных систем, получено два уравнения относительно трех неизвестных величин: x_B^S, x_B^L, T. Перепишем (5.112) в том же виде, что и (5.181), более типичном для компьютерных расчетов:

$$\begin{aligned} \mathrm{R}T \ln \frac{1-x_B^S}{1-x_B^L} + \left(G_A^{oL}(T) - G_A^{oS}(T)\right) &= 0; \\ \mathrm{R}T \ln \frac{x_B^S}{x_B^L} + \left(G_B^{oL}(T) - G_B^{oS}(T)\right) &= 0. \end{aligned} \tag{5.182}$$

Как видим, в отличие от системы (5.182) правые части у (5.181) являются не нулем, а алгебраическими функциями от концентраций и зависят так же от параметров взаимодействия в обеих фазах. Поскольку в левой части системы (5.181) стоят логарифмические функции, составляющие ее уравнения трансцендентны. Следовательно, сама система для описания равновесия неидеальных растворов не только не имеет аналитических решений, но и при произвольно заданной температуре T вообще стоит вопрос о существовании и числе ее решений относительно x_B^S, x_B^L в положительных действительных числах, меньших единицы.

5.7.2. Основы геометрической термодинамики

До появления компьютерной техники для расчета диаграмм состояния применялись методы *геометрической термодинамики*, созданной Гиббсом и основанной на взаимосвязи интегральных и

молярных термодинамических характеристик растворов. С развитием компьютерной техники для этой цели стало проще и эффективней сразу использовать численные методы решения системы уравнений (5.181) или эквивалентных ей для других моделей растворов. Однако геометрическая термодинамика в силу ее наглядности не потеряла своего значения и сегодня. Обычно геометрические методы используются не для строгого расчета, а для иллюстрации теоретических принципов, отражающих взаимоотношения равновесных фаз.

Основой методов геометрической термодинамики является совместное рассмотрение кривых концентрационной зависимости молярных потенциалов Гиббса для двух растворов, находящихся в равновесии. Зависимость потенциала Гиббса ΔG_m одного моля всего раствора от концентрации x второго компонента B, согласно (5.98), описывается формулой:

$$G_m(p, T, x) = x \cdot \overline{G}_B(p, T, x) + x_A \cdot \overline{G}_A(p, T, x) = \\ = x \cdot \overline{G}_B(p, T, x) + (1 - x) \cdot \overline{G}_A(p, T, x). \qquad (5.183)$$

Поскольку:
$$\overline{G}_A(p, T, x) = G_A^{\circ}(p, T) + \mathrm{R}T \ln(a_A),$$
$$\overline{G}_B(p, T, x) = G_B^{\circ}(p, T) + \mathrm{R}T \ln(a_B),$$

а для любого чистого компонента его активность равна единице, понятно, что кривая, соответствующая уравнению (5.183), отсекает на ординатах $x = 0$ ($a_A = 1$) и $x = 1$ ($a_B = 1$) величины:

$$G_m(p, T, x = 0) = \overline{G}_A(p, T, x = 0) = G_A^{\circ}(p, T) + \mathrm{R}T \ln(1) = G_A^{\circ}(p,T);$$

$$G_m(p, T, x = 1) = \overline{G}_B(p, T, x = 1) = G_B^{\circ}(p, T) + \mathrm{R}T \ln(1) = G_B^{\circ}(p,T),$$

равные значениям стандартных потенциалов чистых компонентов A и B.

Далее, частная производная от выражения (5.183) по x, равная:

$$\left(\frac{\partial G_m(x)}{\partial x}\right)_{p,T} = \overline{G}_B(p, T, x) - \overline{G}_A(p, T, x) = \mathrm{tg}(\alpha(x)), \qquad (5.184)$$

по смыслу есть тангенс угла наклона касательной к кривой концентрационной зависимости молярного потенциала Гиббса раствора.

Записывая само уравнение этой касательной $f(x)$ в произвольной точке с концентрацией x_B^* как уравнение прямой в отрезках:

$$f(x) = \overline{G}_A(p, T, x_B^*) + x \cdot [\overline{G}_B(p, T, x_B^*) - \overline{G}_A(p, T, x_B^*)], \quad (5.185)$$

видим, что касательная отсекает на ординатах $x = 0$ и $x = 1$ значения *парциальных* потенциалов Гиббса компонентов в этом растворе x_B^*:

$$f(0) = \overline{G}_A(p, T, x_B^*); \quad f(1) = \overline{G}_B(p, T, x_B^*). \quad (5.186)$$

Поскольку равенство именно *парциальных* энергий Гиббса всех одноименных компонентов в разных фазах является условием равновесия этих фаз, то из (5.185) и (5.186) следует, что графической интерпретацией этого равенства является наличие общей касательной к кривым концентрационной зависимости молярных потенциалов Гиббса растворов, образующих разные фазы. Визуальный поиск таких общих касательных и составляет сущность геометрической термодинамики.

Поясним сказанное выше численным расчетом простейшей бинарной системы, в которой оба раствора являются идеальными. Для иллюстрации порядка численных значений реальных величин за термохимические данные для компонента A примем свойства тантала; данные для компонента B пусть соответствуют β-цирконию. Исходные данные для чистых реальных компонентов при разных температурах приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Некоторые свойства тантала и циркония

Металл	Параметр решетки, нм	$T_{пл}$, К	Энергия Гиббса G^o, кДж/моль					
			2000 К		2500 К		3500 К	
			тв	ж	тв	ж	тв	ж
Ta	0,3303	3269	–140	–128	– 189	– 181	–297	–299
Zr	0,3616	2125	–142	–141	– 193	– 196	–309	–319

На рис. 5.24 для выбранной условной (виртуальной) системы представлены расчеты интегральной молярной энергии Гиббса G_m по модели идеального твердого раствора при температуре 2500 К.

Заметим, что в действительности в системе Ta–Zr наблюдается существенное положительное отклонение от идеальности в твердой фазе. Поэтому приводимые в данном разделе расчетные термодинамические характеристики условных растворов носят чисто демонстрационный характер, показывая только порядки реальных численных значений, качественно и количественно иллюстрируя вид графического отображения различных зависимостей.

Рис. 5.24, прежде всего, иллюстрирует тот факт, что обсуждаемая кривая несимметрична – касательная в точке $x = 0{,}5$ не является горизонталью. Численные значения рассчитанных парциальных молярных величин (для $x = 0{,}5$) составляют:

$$\overline{G}_A^S = -203{,}5 \text{ кДж/моль}; \quad \overline{G}_B^S = -207{,}5 \text{ кДж/моль}.$$

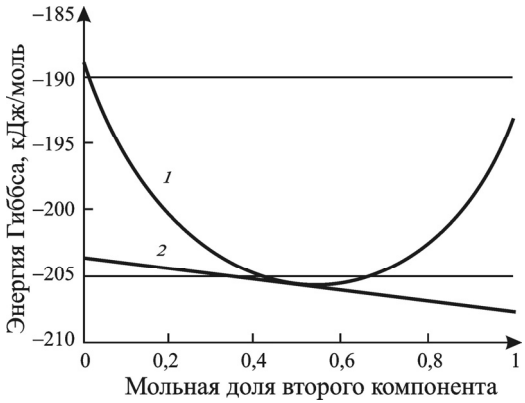


Рис. 5.24. Энергетические характеристики: *1* – G_m виртуального твердого раствора Ta-Zr, принятого за идеальный; *2* – касательная к кривой *1* при $x = 0{,}5$

Далее, из рис. 5.24 видно, что концентрационная зависимость молярных потенциалов Гиббса идеальных растворов описывается вогнутыми кривыми с единственным минимумом. Данный результат, полученный из численных расчетов, можно доказать строго аналитически, исследуя выражение (5.184), записанное для идеального раствора. Для этого достаточно показать, что первая производная $\left(\frac{\partial G_m(x)}{\partial x}\right)_{p,T}$ непрерывна, монотонна и изменяет знак на отрезке [0; 1]. Из-за непрерывности согласно теореме Ролля она обязательно имеет одно (а из-за монотонности – только одно) нулевое значение. Сама функция в этой точке имеет экстремум. Пока-

зав, что вторая производная $\left(\frac{\partial^2 G_m(x)}{\partial x^2}\right)_{p,T}$ всюду положительна, докажем, что экстремум есть минимум. Сразу заметим, что вывод о единственности экстремума на неидеальные растворы не распространяется. Для них кривая концентрационной зависимости молярных энергий Гиббса может иметь два и более минимумов и максимумов.

На рис. 5.25 приведены зависимости энергий Гиббса для двух фаз виртуальной бинарной системы – твердого и жидкого растворов. Как и ранее, идеальными считаются оба раствора. Расчеты выполнены при трех разных температурах: высокой, средней и относительно низкой.

Рис. 5.25,*а* показывает, что если температура системы ниже температуры плавления более легкоплавкого компонента, то кривая концентрационной зависимости энергии Гиббса для твердой фазы – идеального раствора не пересекает такую кривую для жидкости. Это означает, что обсуждаемые кривые не имеют общих касательных на отрезке [0; 1], и система (5.112) не имеет решений, т.е. идеальные твердая и жидкая фазы при этих температурах не могут быть в равновесии. Поскольку кривая концентрационной зависимости энергии Гиббса для твердой фазы лежит здесь всегда ниже такой кривой для жидкости, то равновесной здесь будет однофазная среда – твердый раствор. Аналогичный вывод об отсутствии возможности равновесия идеальных твердой и жидкой фаз при температурах выше температуры плавления более тугоплавкого компонента следует из рис. 5.25,*в*. Действительно, при высоких температурах концентрационная кривая $G_m(x)$ для идеального твердого раствора идет уже всегда выше кривой для такого же жидкого, т.е. равновесной здесь будет однофазная жидкая среда.

На рис. 5.25,*б* и 5.26 представлен случай, когда температура системы находится между температурами плавления компонентов *A* и *B*.

Как видно, здесь кривые концентрационной зависимости энергий Гиббса для твердой и жидкой фаз пересекаются, причем в одной точке. Сама точка пересечения, как и точки минимумов, не несет физического смысла. Но ее наличие говорит о существовании

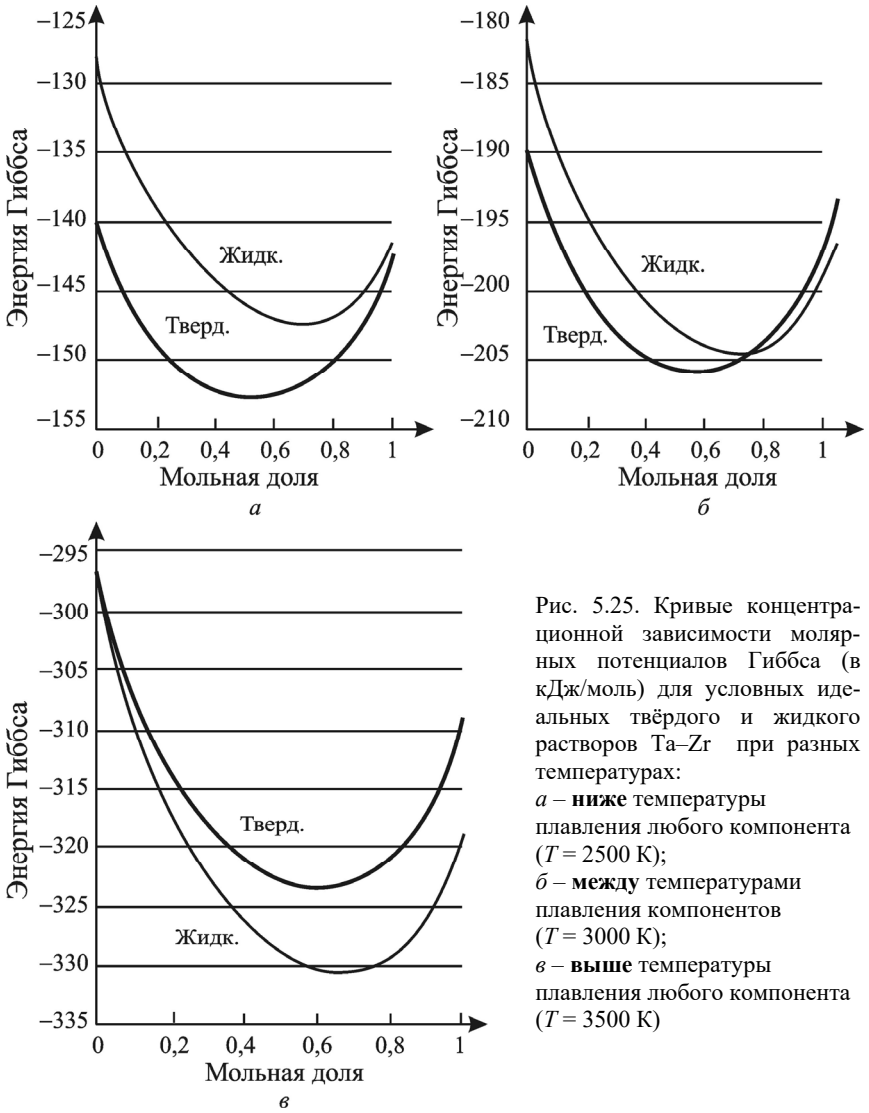


Рис. 5.25. Кривые концентрационной зависимости молярных потенциалов Гиббса (в кДж/моль) для условных идеальных твёрдого и жидкого растворов Ta–Zr при разных температурах:
а – **ниже** температуры плавления любого компонента ($T = 2500$ К);
б – **между** температурами плавления компонентов ($T = 3000$ К);
в – **выше** температуры плавления любого компонента ($T = 3500$ К)

одной общей касательной к этим двум кривым, причем точки касания – решения системы – лежат слева и справа от точки пересечения. Поэтому значение x в точке пересечения можно использовать в качестве начального приближения для поиска решения числен-

ными методами. Заметим так же, что в общем случае число точек пересечения кривых показывает число общих касательных, т.е. число действительных решений системы (5.181). Такая наглядность – одно из достоинств методов геометрической термодинамики.

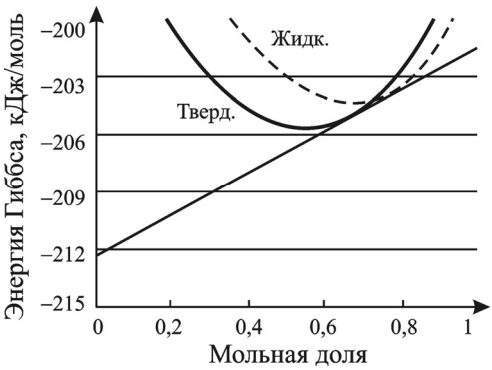


Рис. 5.26. Энергетические характеристики G_m твердого и жидкого растворов Ta–Zr, принятых за идеальные, и общая касательная

В случае, когда температура системы находится между значениями температур плавления компонентов A и B, кривые концентрационной зависимости энергий Гиббса для твердой и жидкой фаз пересекаются в единственной точке. Следовательно, они имеют только одну общую касательную (см. рис. 5.26), а система уравнений (5.112) – единственное решение. Под единственностью решения понимается то, что каждой температуре соответствует только по одной точке на кривых солидуса и ликвидуса. Для варианта, представленного на рис. 5.26, расчет показывает, что в равновесии находятся: твердый раствор состава 0,67; жидкий раствор состава 0,78. При этом:

$$\bar{G}_A^S = \bar{G}_A^L = -212{,}3 \text{ кДж/моль};$$

$$\bar{G}_B^S = \bar{G}_B^L = -201{,}5 \text{ кДж/моль}.$$

Диаграмма состояния в обсуждаемом варианте имеет вид, показанный на рис. 5.27,*а*, линия ликвидуса выгнута вверх, а солидуса – вниз. Заметим, что для идеальных растворов все выводы о существовании, единственности и области существования решений, сделанные в данном параграфе на основании численных расчетов и графиков, представленных на рис. 5.25, были уже доказаны в общем виде в п. 5.5.5.

На рис. 5.27 показана принципиальная схема установления методами геометрической термодинамики положения координат фигуративных точек, соответствующих двухфазному равновесию в двухкомпонентной системе, где обе фазы являются идеальными растворами. В качестве примера определим составы равновесных фаз при температуре T_1, которая занимает некоторое промежуточное положение между температурами T_A и T_B.

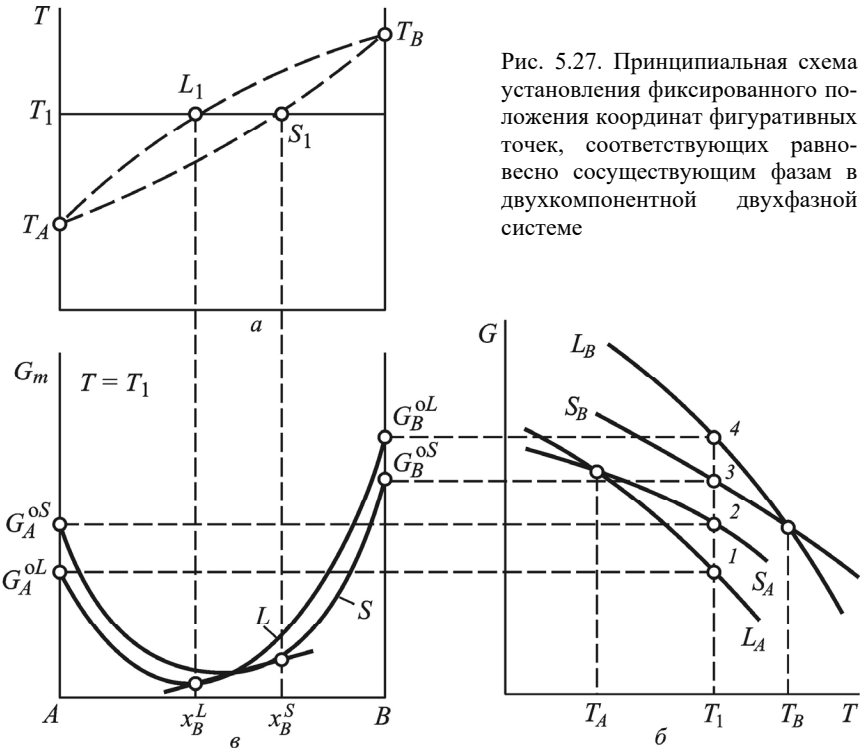


Рис. 5.27. Принципиальная схема установления фиксированного положения координат фигуративных точек, соответствующих равновесно сосуществующим фазам в двухкомпонентной двухфазной системе

Рис. 5.27,*а* представляет плоскость $T - x$, в которой строится диаграмма состояния. На ней сразу отмечается то, что известно до расчетов: температуры плавления компонентов T_A и T_B. При температурах плавления чистых компонентов – граничных температурах, где решение еще существует – точки пересечения и касания совпадают. Это означает, что точки ликвидуса и солидуса сливаются, соответствуя чистым компонентам.

Далее, рассчитываются и строятся (рис. 5.27,*б*) четыре кривые *температурной зависимости* изобарно-изотермического потенциала Гиббса твердых и жидких фаз для обоих *чистых компонентов* *A* и *B*. Вертикальной линией отмечается положение заданной температуры T_1. При пересечении указанных кривых с вертикалью T_1 на рис. 5.27,*б* появляются точки, определяющие значения потенциалов Гиббса:

- *1, 2* – соответственно *жидкой* G_A^{oL} *и твердой* G_A^{oS} фаз чистого компонента *A*;
- *3, 4* – соответственно *твердой* G_A^{oS} *и жидкой* G_B^{oL} фаз чистого компонента *B*.

Значения потенциалов в этих точках переносятся горизонталями на ординаты плоскости рис. 5.27,*в*, на которой представлены кривые концентрационной зависимости энергий Гиббса твердой и жидкой фаз *растворов*. Точки G_A^{oL} и G_A^{oS} G_A^{oS} и G_B^{oL} являются крайними для соответствующих кривых.

По уравнениям (5.183) рассчитываются концентрационные зависимости энергий Гиббса жидкого и твердого растворов и строятся кривые, соединяющие попарно точки G_A^{oL} и G_B^{oL}, G_A^{oS} и G_A^{oS}. В итоге получаются две пересекающиеся линии (см. рис. 5.27,*в*). Проводя к ним общую касательную, по абсциссам точек касания определяются составы жидкой x_B^L и твердой x_B^S фаз, равновесные при заданной температуре T_1. Проектируя эти составы на горизонталь T_1 на рис. 5.27,*а*, определяем положения фигуративных точек L_1 и S_1, отмечающих равновесное состояние жидкой и твердой фаз уже в координатах $T - x$, т.е. на диаграмме состояния.

Повторяя ход рассуждений для любой другой температуры в интервале между T_A и T_B, получаем для каждой из них соответствующую пару сопряженных точек. Соединяя на рис. 5.27,*а* общими кривыми все L_i и S_i , и замыкая их в точках T_A и T_B, получаем собственно фазовую диаграмму.

Следует отметить, что рассмотренный вариант фазовой диаграммы включает типичное двухфазное равновесие с двумя растворами, которое является характерным абсолютно для всех других систем и фигурирует в них в качестве обязательного элемента. В

данной книге этот случай фазового равновесия в основном связывается с взаимными переходами *жидкость–твердое*, обозначаемыми на диаграммах состояния линиями ликвидуса и солидуса. Но все выводы, сделанные здесь и ниже, распространяются на любые другие виды фазовых равновесий, например, *жидкость–пар* или *твердое–твердое*.

5.7.3. Неидеальные системы с неограниченной растворимостью

Система, представленная на рис. 5.27,*а*, является простейшей с двумя непрерывными растворами, ограниченными на диаграмме состояния *монотонными* линиями равновесия (ликвидусом и солидусом) во всем диапазоне концентраций.

Рассмотрим теперь, как методами геометрической термодинамики можно определять существенные особенности диаграмм состояния, на примере более сложных, неидеальных систем с неограниченной растворимостью, подчиняющихся законам регулярных растворов. Причем в данном разделе рассматриваются растворы, в которых параметр Ω взаимодействия атомов разнородных компонентов не слишком велик:

$$|\Omega| \le \mathrm{R}T.$$

В соответствии с логикой геометрической термодинамики, необходимо изучать влияние неидеальности на характер концентрационной зависимости интегральных молярных энергий Гиббса G_m двух сосуществующих растворов. Согласно определениям интегральных и избыточных характеристик растворов, из п. 5.6.5 имеем:

$$G_m = G_m^{\text{ид}} + G^{\text{изб}} = G_m^{\text{ид}} + \left(H^{\text{изб}} - T \cdot S^{\text{изб}} \right).$$

Для регулярных растворов $S^{\text{изб}} = 0$; $H^{\text{изб}} = x(1–x)\Omega$. Тогда:

$$G_m = G_m^{\text{ид}} + x(1–x)\Omega, \qquad (5.187)$$

т.е. различие концентрационных зависимостей молярных энергий Гиббса регулярного и идеального растворов не зависит от температуры и полностью определяется величиной параметра взаимодействия Ω. При $\Omega > 0$ прогиб на графике соответствующей кривой

уменьшается, при $\Omega < 0$ – увеличивается по параболическому закону. Заметим так же, что крайние точки кривой, соответствующие чистым компонентам, остаются на месте.

Проиллюстрируем сказанное численным примером – мысленным экспериментом, в котором будем изменять величину параметра взаимодействия компонентов одного из растворов. Для простоты и большей наглядности примем, что жидкий раствор идеален ($\Omega_L = 0$), а твердый будет регулярным ($\Omega_S \neq 0$). Результаты расчетов той же демонстрационной системы, что и ранее, но для разных значений параметра взаимодействия в твердом растворе приведены на рис. 5.28.

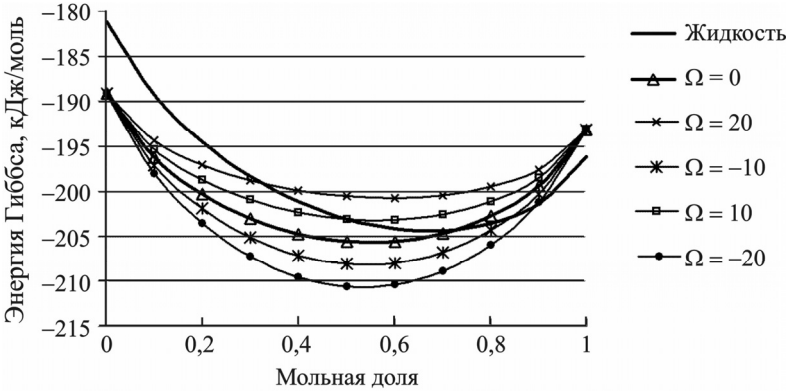


Рис. 5.28. Концентрационные зависимости молярных энергий Гиббса G_m идеального жидкого и регулярных твердых растворов при разных значениях параметра взаимодействия Ω_S в кДж/моль. Температура системы лежит между температурами плавления чистых компонентов Ta и Zr

Как видно из рисунка 5.28, если температура системы находится между температурами плавления чистых компонентов, при изменении параметра взаимодействия кривые $G_m^L(x)$ для жидкости и $G_m^S(x)$ для твердого по-прежнему пересекаются, и только в одной точке. Эта точка – своя для каждого значения параметра взаимодействия. Следовательно, обсуждаемые кривые по-прежнему имеют только одну общую касательную, и в каждом случае есть только одно, но уже отличное от случая идеальных растворов решение. По-другому, можно сказать, что если температура системы нахо-

дится между температурами плавления чистых компонентов, то для любой неидеальной системы на диаграмме состояния в этом температурном интервале имеется только по одной линии ликвидуса и солидуса.

Заметим теперь, что на рис. 5.28 видно, что, при росте величины положительного параметра взаимодействия, точки пересечения, а с ними и точки с общей касательной на кривых $G_m^S(x)$, $G_m^L(x)$, смещаются в сторону более тугоплавкого компонента. Это означает, что при увеличении параметра взаимодействия жидкая фаза появляется при более низкой температуре – линии ликвидуса и солидуса прогибаются вниз относительно их положения для идеального раствора.

Аналогично, при росте по модулю величины отрицательного параметра взаимодействия точки пересечения кривых $G_m^S(x)$, $G_m^L(x)$ смещаются в сторону более легкоплавкого компонента. При этом линии ликвидуса и солидуса прогибаются вверх относительно их положения для идеального раствора. Но в определенных пределах небольших по модулю величин параметра взаимодействия диаграмма состояния останется «сигарой», правда, с искаженной относительно идеальной системы формой.

При большем отклонении от идеальности, кривые ликвидуса и солидуса на соответствующей диаграмме состояния коснутся друг друга и приобретут общую точку. В случае положительного отклонения это – минимум, отрицательного – максимум. Общий вид фазовых диаграмм этого типа показан на рис. 5.29.

Как видно, неограниченная растворимость и здесь еще может сохраняться. Термодинамическое обоснование формы этих диаграмм с помощью кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермических потенциалов аналогично приведенному выше. Однако в температурном интервале между точками максимума (или минимума) и соответственно ближайшей температурой плавления одного из компонентов изотерма T_1 (рис. 5.29) показывает наличие двух различных двухфазных равновесий по концентрации – левее и правее точки экстремума. Каждая пара сопряженных фаз при данной температуре характеризуется собственным условием фазового равновесия и, следовательно, может быть интерпретирована графически при помощи соответствующих кривых концен-

трационной зависимости изобарно-изотермического потенциала, к которым проведена общая касательная.

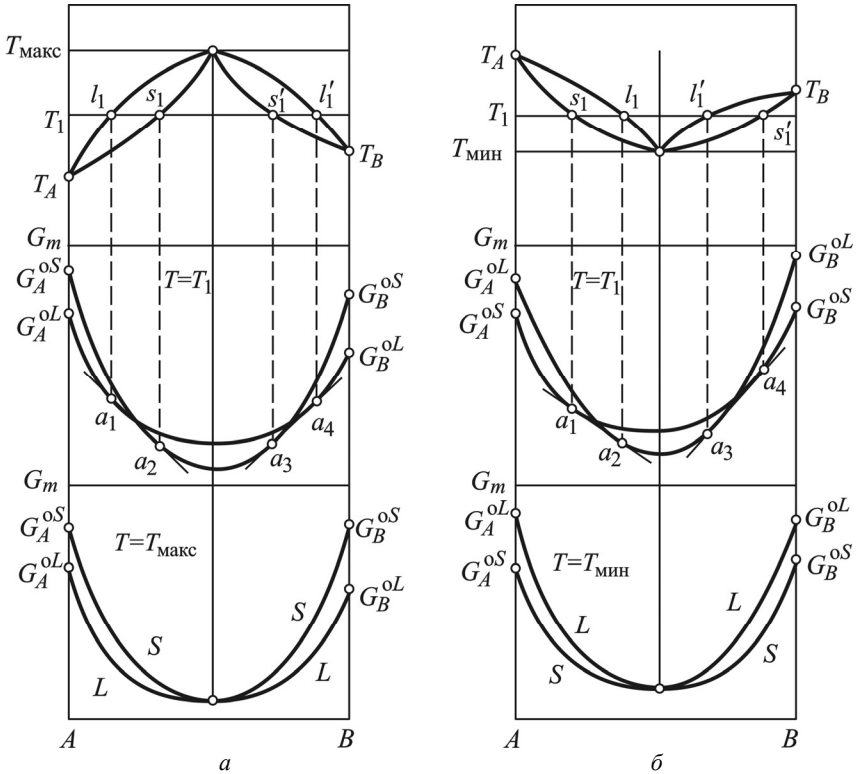


Рис. 5.29. Обоснование диаграмм состояния двухкомпонентной системы с непрерывным рядом твердых и жидких растворов при наличии общей точки на кривых ликвидуса и солидуса:
а – максимума ($\Omega < 0$); *б* – минимума ($\Omega > 0$)

При относительном расположении кривых $G_m^S(x)$ и $G_m^L(x)$, показанном на рис. 5.29,*а*, проведением общих касательных a_1–a_2 и a_3–a_4 фиксируются составы фаз, находящихся в равновесии при T_1. При $T_{макс}$ кривые зависимости $G_m^S(x)$ и $G_m^L(x)$ касаются друг друга в точке, концентрация в которой отвечает общему максимуму на кривых ликвидуса и солидуса. При этом во всем интервале концен-

траций кривая $G_m^L(x)$ располагается непременно ниже кривой $G_m^S(x)$, что подчеркивает устойчивость при этой температуре жидкой фазы и неустойчивость твердой.

В случае диаграммы с минимумом на кривых ликвидуса и солидуса (рис. 5.29,*б*) при температуре T_1 так же имеются два самостоятельных двухфазных равновесия. Проводя точно так же две общие касательные a_1–a_2 и a_3–a_4 к кривым концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса твердой и жидкой фаз, фиксируем составы равновесных фаз, определяемые концами конод $s_1 - l_1$ и $s_1' - l_1'$.

При температуре минимума $T_{\text{мин}}$ (или максимума $T_{\text{макс}}$) на кривых ликвидуса и солидуса кривые $G_m^S(x)$ и $G_m^L(x)$ касаются друг друга (см. рис. 5.29, нижние графики) в точке, отвечающей по концентрации составу минимума (максимума) при непременном относительно более низком расположении одной из кривых во всем интервале составов. В точках максимума и минимума составы жидкой и твердой фаз одинаковы, т. е.:

$$x^{(L)} = x^{(S)}. \qquad (5.188)$$

Выражение (5.188) является дополнительным условием, снижающим вариантность системы в данной точке на единицу. Поэтому в точке максимума или минимума для изобарического сечения системы равновесие должно быть нонвариантным, и сплавы, отвечающие составу экстремальных точек на рис. 5.29, ведут себя как однокомпонентные системы. Например, такие сплавы имеют определенную температуру плавления.

5.8. Системы с положительным отклонением от идеальности

В данном параграфе рассматриваются системы с положительным отклонением от идеальности ($\Omega > 0$), а именно случаи, когда ε_{AB} идет в ту же сторону, что и $\sqrt{\varepsilon_{AA} \cdot \varepsilon_{BB}}$ относительно $\frac{1}{2}\varepsilon_{AA} \cdot \varepsilon_{BB}$. Этот вариант наиболее часто встречается на практике, так как законы взаимодействия атомов металлов в твердых растворах качественно примерно одинаковы, хотя и отличаются количественно.

5.8.1. Распад твердых растворов

Заметим, что на отклонение свойств раствора от идеального влияет не столько сам параметр взаимодействия Ω, сколько величина Ω/R*T*, входящая в выражение для коэффициента активности γ. Действительно, для регулярных растворов, согласно (5.163):

$$\gamma = \exp\left(\frac{\Omega}{\mathrm{R}T}(1-x)^2\right),$$

где x – молярная доля второго компонента.

Отсюда видно, что при понижении температуры (увеличении Ω/R*T*) коэффициент активности, а с ним и неидеальность любого раствора увеличивается (для иллюстрации см. рис. 5.22).

Это приводит к проявлению важного физического явления в сплавах. Из экспериментальных данных известно, что в системах с параметром взаимодействия $\Omega > 0$ и неограниченной растворимостью при высоких температурах, при понижении температуры наблюдается переход однофазной системы – гомогенного твердого раствора определенной концентрации – в двухфазную смесь двух твердых растворов разных составов, т.е. двухфазное состояние в виде механической смеси становится для данной системы при некоторых условиях более термодинамически выгодным, чем однофазное в виде однородного раствора. На практике это проявляется в том, что при медленном охлаждении сплава, или при изотермической выдержке (старении) закаленного неравновесного *пересыщенного* однофазного твердого раствора происходит его распад на две фазы – два раствора с разными составами.

Поясним физическую природу данного факта. В любом растворе происходят флуктуации состава – самопроизвольное отклонение от случайного распределения атомов *A* и *B* по кристаллической решетке; в кристалле образуются кластеры (микрообласти) с преимущественным содержанием или атомов сорта *A*, или атомов сорта *B*. Это приводит к увеличению числа однородных связей типа *A*-*A* и *B*-*B*. При условии $\varepsilon_{AB} > {}^1/_2(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$, т.е. при положительных Ω, такие флуктуации уменьшают энергию системы. Следовательно, микрообласти, обогащенные как компонентом *A*, так и *B*, являются термодинамически стабильными, и их существование фиксируется. Более того, они с течением времени из-за диффузионных процессов

срастаются в макроскопические области, образующие самостоятельные фазы. Так происходит *распад* твердого или *расслоение* жидкого раствора.

На диаграмме состояния распад раствора отражается в появлении на ней линии с максимумом – *кривой* (*купола*) *расслоения*. Это иллюстрирует рис. 5.30 на примере реальной системы Ta–Zr. Здесь имеется сильно деформированная двойная «сигара» с минимумом и хорошо выраженный несимметричный купол расслоения.

В п. 5.7.2 было показано, что для идеального раствора кривая зависимости от концентрации интегральной энергии Гиббса $G_m^{\circ}(x)$ имеет только один минимум; она вогнута в каждой точке на всем интервале концентраций (0; 1), что качественно и количественно отражено на рис. 5.24–5.29. Это означает, что для идеального раствора равновесный состав всегда единственный, и в идеальной системе никакого распада растворов быть не может.

Исследуем термодинамику простейшего явления распада однофазного твердого раствора на два изоморфных по реакции:

$$\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2.$$

С использованием понятия избыточных термодинамических величин (см. п. 5.6.1), энергия Гиббса для реальных растворов в общем случае описывается уравнением:

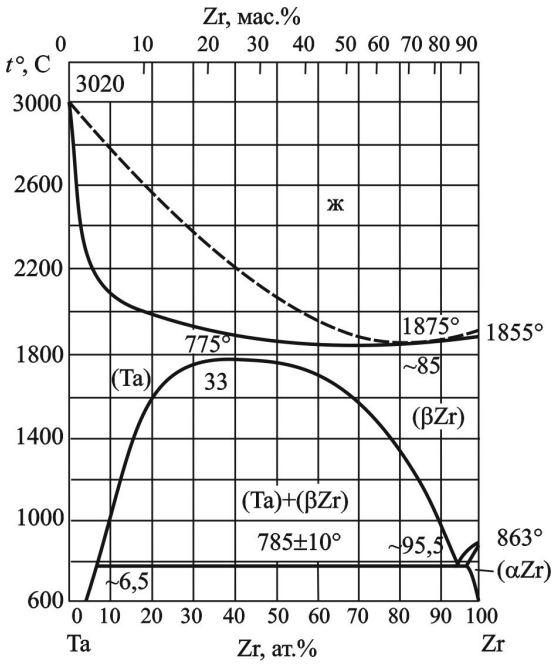


Рис. 5.30. Реальная диаграмма состояния системы сплавов Ta–Zr

$$G_m(T,x) = G_m^{\text{o}}(T,x) + G_m^{\text{изб}}(T,x)\,. \qquad (5.189)$$

В теории регулярных растворов, в которой $S_m^{\text{изб}} = 0$, избыточная составляющая энергии Гиббса $G_m^{\text{изб}} = H_m^{\text{изб}} - TS_m^{\text{изб}}$ равна избыточной энтальпии $H_m^{\text{изб}}(x)$, равной, в свою очередь, энтальпии смешения $\Delta H_m^M(x)$, не зависящей от температуры. Используя (5.157), сказанное выше запишется как соотношения:

$$G_m^{\text{изб}}(x) = H_m^{\text{изб}}(x) = \Delta H_m^M(x) = (1-x)\cdot x\cdot\Omega \neq f(T).$$

С повышением температуры идеальная составляющая интегральной энергии Гиббса $G_m^{\text{o}}(T,x)$ увеличивается по модулю, в то время как величина избыточной энергии $G_m^{\text{изб}}(x)$ остается постоянной. При высоких температурах, когда выполняется условие:

$$\left|G_m^{\text{изб}}(x)\right| = H_m^{\text{изб}}(x) << \left|G_m^{\text{o}}(T,x)\right|,$$

из (5.189) имеем: $G_m(T,x) \approx G_m^{\text{o}}(T,x).$

Следовательно, при высоких температурах регулярный раствор ведет себя как идеальный: однофазная система устойчива, распада твердого раствора не происходит.

С понижением температуры интегральная энергия Гиббса G_m^{o} уменьшается по модулю. Тем самым, относительный вклад неидеальности в общую энергию системы увеличивается. При температурах ниже некоторой критической T_K, когда начинает выполняться условие:

$$\left|G_m^{\text{изб}}(x)\right| = H_m^{\text{изб}}(x) \approx \left|G_m^{\text{o}}(T,x)\right|,$$

вклад неидеальности становится заметным. При $\Omega > 0$ избыточная энергия Гиббса раствора как функция концентрации имеет выпуклость вверх (парабола ветвями вниз на рис. 5.21). Поэтому концентрационная зависимость $G_m(x)$ регулярного раствора приобретает вид кривой с двумя минимумами и одним максимумом (рис. 5.31).

На ней обязательно существуют две точки *a*, *b*, через которые проходит общая касательная.

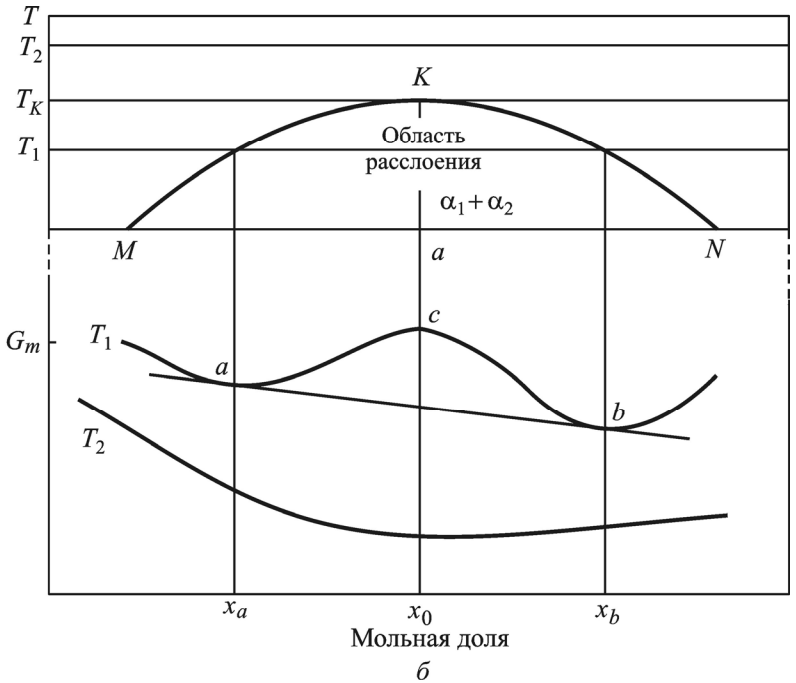


Рис. 5.31. Купол расслоения на (*T*, *x*) диаграмме состояния (*а*) и характер концентрационной зависимости (*б*) потенциала Гиббса при разных температурах (T_2>T_1), и, соответственно, при малых и больших значениях Ω/R*T*

Это является графическим отражением выполнения условия термодинамического равновесия в форме равенства молярных парциальных потенциалов Гиббса компонентов для двух растворов различных составов. Физически это означает, что устойчивой становится двухфазная система с двумя растворами из одних и тех же компонентов, но двух разных составов. Действительно, на участке кривой *acb* свободная энергия раствора больше, чем энергия механической смеси двух фаз составов x_a и x_b, описываемой прямой *ab*. Значит, участок, расположенный выше единственной возможной касательной *ab*, относится к твердым растворам с составами, неустойчивыми при температуре T_1 и поэтому распадающимся по

квазихимической реакции $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ на смесь из двух фаз с разными составами x_a и x_b.

Тем самым доказана теорема: *при больших положительных отклонениях от равновесия из-за наличия двух минимумов на кривой концентрационной зависимости интегральной энергии раствора одинаковые парциальные энергии Гиббса для каждого из компонентов в обеих твердых фазах регулярного раствора реализуются при двух и только двух разных составах*.

Заметим, что ω-образная гладкая форма графика функции $G_m(x)$ присуща сплавам, компоненты которого имеют одинаковую кристаллическую решетку в чистом состоянии. Заметим так же, что эти равновесные составы *не соответствуют* точкам минимума на концентрационной зависимости интегральной энергии Гиббса.

Определение составов равновесных фаз (купол в верхней части рис. 5.31,*а – кривая расслоения*) графическими приемами сводится к проведению общей касательной *ab* к кривой концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала и постановке соответствующих точек на *T–x* диаграмме.

Рассмотрим явление более подробно математически. Подставляя выражение (5.123):

$$\overline{G}_i(T, x) = G_i^{\circ}(T) + \mathrm{R}T \ln[a_i(T, x)]$$

в (5.101):

$$\overline{G}_i(T,\, P,\, x_1, ...,\, x_i \,.\, x_n)_{\mathrm{I}} = \overline{G}_i(T,\, P,\, x_1, ...,\, x_i \,.\, x_n)_{\mathrm{II}},$$

имеем в данном частном случае:

$$\begin{aligned} G_A^{\circ s}(T) + \mathrm{R}T \ln(a_A^{\alpha_1}) &= G_A^{\circ s}(T) + \mathrm{R}T \ln(a_A^{\alpha_2}); \\ G_B^{\circ s}(T) + \mathrm{R}T \ln(a_B^{\alpha_1}) &= G_B^{\circ s}(T) + \mathrm{R}T \ln(a_B^{\alpha_2}). \end{aligned} \qquad (5.190)$$

Особенностью этих уравнений для каждого компонента является то, что и в правой, и в левой частях у них стоят потенциалы Гиббса G° одних и тех же чистых веществ. Отсюда получаем специфическое условие фазового равновесия растворов в изоморфном состоянии, а именно равенство активностей компонентов в разных фазах:

$$a_A^{\alpha_1} = a_A^{\alpha_2}; \qquad a_B^{\alpha_1} = a_B^{\alpha_2}. \qquad (5.191)$$

На рис. 5.23 были представлены зависимости активности a_B от концентрации x, рассчитанные для разных температур (разных $\Omega/\mathrm{R}T$) по модели регулярного раствора с положительным отклонением от идеальности по формуле, вытекающей из (5.167):

$$a_B(T,x) = x \cdot \exp\left(\frac{\Omega}{\mathrm{R}T}(1-x)^2\right). \qquad (5.192)$$

Заметим, что уменьшению температуры (увеличению отношения $\Omega/\mathrm{R}T$) соответствует возрастание отклонения системы от идеальности – активности $a(T,x)$ все более отличаются от концентраций x (соответствующие кривые на рис. 5.23 лежат все более высоко). Но, кроме того, с уменьшением температуры изменяется и качественный вид обсуждаемых кривых $a = f(T,x)$. Действительно, при высоких температурах кривые монотонны, каждому значению активности соответствует единственное значение концентрации. При более низких температурах, начиная с некоторой критической температуры T_K, кривые имеют максимум, минимум и точку перегиба. Здесь одному значению активности соответствуют целых три математически возможных значения концентраций. Но, как следует из (5.191), физический смысл имеют только два: x_a и x_b, вблизи соответствующих минимумов кривой $G_m(x)$ на рис. 5.31,*б*.

Рассмотрим выражение (5.192) как уравнение относительно неизвестной концентрации x. Поскольку оно трансцендентно, то число его решений не определено и зависит от соотношения численных значений величин a_B и $\Omega/\mathrm{R}T$. При больших температурах ($\Omega/\mathrm{R}T \le 2$) действительное решение единственно и соответствует одному составу раствора. При низких температурах ($\Omega/\mathrm{R}T > 2$) формальных действительных решений уравнения (5.190) становится сразу три. Два из них соответствуют двум реальным растворам разных составов, находящимся в термодинамическом равновесии между собой; третье не имеет физического смысла. Для вычисления равновесных концентраций в регулярных растворах из (5.191) имеем:

$$x^{\alpha_1} \cdot \exp\left(\frac{(1-x^{\alpha_1})^2\Omega}{\mathrm{R}T}\right) = x^{\alpha_2} \cdot \exp\left(\frac{(1-x^{\alpha_2})^2\Omega}{\mathrm{R}T}\right) = a_B; \qquad (5.193)$$

где a_B – пока неизвестное значение равновесной активности компонента B, одинаковое для обеих фаз α_1 и α_2.

Из структуры уравнений (5.193) сразу видно тривиальное решение: $\boldsymbol{x = 0{,}5}$. Именно оно не имеет физического смысла, поскольку выполняется для любых значений T и $\boldsymbol{\Omega}$. Однако знание его величины позволяет легко найти два других, действительных. Подставляя в (5.193) решение $\boldsymbol{x = 0{,}5}$, получаем численное значение равновесной активности:

$$a_B = 0,5 \cdot \exp\left(\frac{0,25 \cdot \Omega}{\mathrm{R}T}\right)$$

и уже конкретное уравнение для вычисления двух реальных значений концентраций x^{α_1}, x^{α_2}:

$$x \cdot \exp\left(\frac{(1-x)^2 \Omega}{\mathrm{R}T}\right) = a_B. \qquad (5.194)$$

Данное уравнение не имеет аналитического решения, но легко решается численно. Исходя из вида графика функции $a_B(x)$, представленного на рис. 5.31, как простейший можно предложить метод простых итераций. Для нахождения x^{α_1} за начальное приближение следует взять $\boldsymbol{x_0 = 0}$; для нахождения x^{α_2} принять $\boldsymbol{x_0 = 1}$.

Найдем теперь координаты (T_K, x_K) критической точки K – максимума на кривой расслоения рис. 5.31, ниже температуры которой только и начинается распад твердых растворов определенных составов. Поскольку аналитического выражения для кривой расслоения не получено, воспользуемся тем фактом, что, как видно из рис. 5.31, на графике $a_B(x)$ имеется точка перегиба. Заметим, что с увеличением температуры действительные решения x^{α_1}, x^{α_2} уравнения (5.194), а так же точки максимума и минимума на кривой $a_B(x)$ стягиваются к одному и тому же тривиальному $x = 0{,}5$, лежащему на точке перегиба. Оно и есть абсцисса x_K критической точки, **но только в модели регулярных растворов**. Следовательно, в этой точке не только вторая $\frac{\partial^2 a_B}{\partial x^2}$, но и первая $\frac{\partial a_B}{\partial x}$ производные равны нулю. Поэтому критическую температуру определяем из условия:

$$\left.\frac{\partial a_B(T,x)}{\partial x}\right|_{T_K,\,x_K}=\frac{\partial}{\partial x}x_K\cdot\exp\left(\frac{(1-x_K)^2\Omega}{\mathrm{R}T_K}\right)=$$

$$=\exp\left(\frac{(1-x_K)^2\Omega}{\mathrm{R}T_K}\right)+x_K\cdot\exp\left(\frac{(1-x_K)^2\Omega}{\mathrm{R}T_K}\right)\cdot\left(-2(1-x_K)\frac{\Omega}{\mathrm{R}T_K}\right)=0.$$

Подставляя в это выражение значение $\boldsymbol{x_K = 0{,}5}$, имеем:

$$\frac{\Omega}{\mathrm{R}T_K}=2 \quad \text{или} \quad T_K=\frac{\Omega}{2\mathrm{R}}. \qquad (5.195)$$

Отсюда следует, что теоретически все системы с положительными значениями Ω (или, что то же, при $\Delta H^M > 0$) должны иметь купол расслоения. Экспериментально это не всегда наблюдается, поскольку при небольших значениях ΔH^M критическая температура расслоения настолько мала, что из-за малых скоростей диффузии на низкотемпературных участках диаграммы состояния однородный твердый раствор будет существовать бесконечно долго как метастабильный.

Численное исследование (5.194) показывает, что в модели регулярных растворов кривая расслоения симметрична относительно оси $\boldsymbol{x_K = 0{,}5}$. В действительности этот случай практически никогда не встречается – обычно кривая расслоения асимметрична и не является параболой (см. рис. 5.30). Это означает, что модель регулярного раствора при больших положительных отклонениях от идеальности не работает. Действительно, модель регулярных растворов построена на предположении о случайном распределении всех сортов атомов по кристаллической решетке. При больших положительных отклонениях от идеальности это условие не выполняется – начинает устанавливаться ближний порядок среди атомов одинаковых сортов. Законы равнораспределения перестают выполняться, и в таких растворах начинают устанавливаться предпочтительно парные связи однородных атомов *A*-*A* и *B*-*B* соответственно, что, собственно, и есть эффект расслоения. Предпочтительность связей однородных атомов характеризуется параметром ближнего порядка σ.

Более точная теория расслоения сплавов должна учитывать, кроме ближнего порядка, так же вклад упругой энергии в теплоту смешения. Роль упругой энергии особенно велика в случае боль-

ших различий в радиусах атомов компонентов сплава. Если доля термодинамической теплоты смешения, определяемой химическим взаимодействием атомов, мала, то условия расслоения определяются исключительно энергией искажения. Кроме того, в связи с тем, что граница между возникающими при расслоении участками изоморфных твердых растворов должна быть когерентна, то с ее появлением связана упругая деформация сопряжения границ фаз с разным периодом решетки, вызванным различием в концентрациях.

5.8.2. Спинодальный распад

Как показано выше, в системах с положительным отклонением от идеальности в области высоких температур стабильным состоянием может быть однофазный твердый раствор с неограниченной растворимостью, в то время как в области низких температур равновесию отвечает двухфазное состояние – на взаимную растворимость компонентов начинают накладываться ограничения.

Рассмотрим случай распада твердого раствора в системах с непрерывно дифференцируемой концентрационной зависимостью свободной энергии $G_m(x)$. Такая ω-образная кривая, соответствующая случаю распада на два изоморфных раствора, была приведена на рис. 5.31. Проведем ее более подробный анализ, иллюстрируя его с помощью рис. 5.32.

Как отмечалось, самопроизвольному распаду при заданной температуре подвержены только сплавы составов от x_a до x_b, определяемых точками a и b с общей касательной. Но этот распад, опять же в зависимости от состава, может происходить по двум принципиально различным механизмам. Связано это с тем, что ω-образная концентрационная зависимость энергии Гиббса $G_m(x)$ в диапазоне составов от x_a до x_b имеет две точки перегиба (или *спинодальные*, поворотные точки) s_1, s_2 на рис. 5.32. В них выполняется условие равенства нулю второй производной энергии Гиббса раствора по составу:

$$\frac{\partial^2 G_m(x)}{\partial x^2} = 0\,. \qquad (5.196)$$

Поэтому на ω-кривой свободной энергии имеются два типа участков с прогибом различного характера:

1) в середине, между спинодальными точками s_1 и s_2, где $\frac{\partial^2 G_m(x)}{\partial x^2} < 0$ и кривая обращена выпуклостью вверх;

2) по краям, на отрезках $[a–s_1]$ и $[s_2–b]$, где $\frac{\partial^2 G_m(x)}{\partial x^2} > 0$ и кривая обращена выпуклостью вниз.

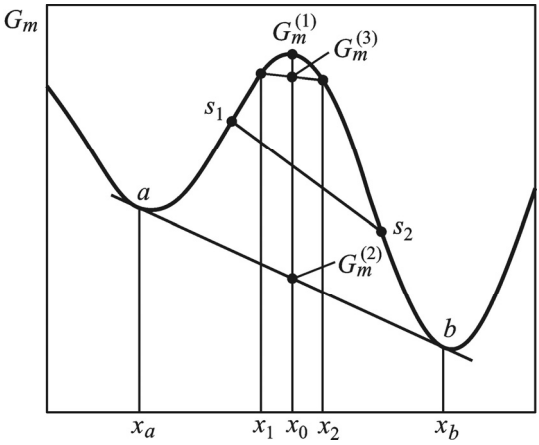


Рис. 5.32. Общий вид зависимости свободной энергии $G_m(x)$ для твердого раствора со спинодальным распадом

Данный факт отражает разную устойчивость сплавов разных составов к флуктуациям и предопределяет наличие двух механизмов распада соответствующих растворов.

Рассмотрим изотермический распад твердого раствора состава x_0 (см. рис. 5.32) из области между спинодальными точками, с начальной свободной энергией $G_m^{(1)}$.

Конечное равновесное состояние со свободной энергией $G_m^{(2)} < G_m^{(1)}$ не может возникнуть сразу, так как соответствующие равновесные составы x_a и x_b далеки от x_0 – появление макроскопических областей с такими составами маловероятно при малых флуктуациях. Очевидно, что вначале в результате флуктуаций возникнут области с составами, наиболее близкими к x_0 (например, x_1 и x_2). При этом свободная энергия понизится до величины $G_m^{(3)} < G_m^{(1)}$, т.е. в рассматриваемом составе сплава любые сколь угодно малые концентрационные флуктуации приводят только к уменьшению свободной энергии системы в целом. Следовательно, для самопроизвольного распада здесь ни на каком этапе не требуется преодолевать энергетические барьеры.

Такие процессы не требуют энергии активации. Реально это означает, что для осуществления образования новых фаз – растворов других составов, но с той же кристаллической решеткой – не предъявляются никакие требования к размеру зародышей фаз; здесь нет понятия о критических зародышах. Поэтому этот тип распада, называемый «*спинодальным*», происходит сразу во всем объеме исходной фазы; увеличение разности составов и размеров кристаллитов новых фаз во времени за счет диффузионных процессов непрерывно и монотонно понижает свободную энергию всего сплава.

Спинодальный распад при данной температуре идет во всех сплавах, состав которых соответствует области участка кривой свободной энергии, ограниченной точками перегиба (s_1 и s_2 на рис. 5.32), до тех пор, пока новые фазы не приобретут равновесные концентрации x_1 и x_2. При повышении температуры влияние неидеальности ослабевает (см. п. 5.8.1), и прогиб на кривой $G_m(x)$ понижается. Спинодальные точки s_1 и s_2 на изотермических кривых свободной энергии при нагреве постепенно сближаются и, наконец, сливаются в одну критическую точку. Если на диаграмме состояния (рис. 5.33) отмечать составы сплавов, отвечающих спинодальным точкам s_1 и s_2 при разных температурах, получим кривую *RKV*, называемую *химической спинодалью*. Кривая расслоения – линия *MKN* на рис. 5.33, отвечающая точкам (a, b) с общей касательной на кривой $G_m(x)$, является границей предельной растворимости в твердом состоянии.

Твердые растворы с составами, соответствующими области *RKV*, будучи переохлаждены до температур ниже спинодали, могут претерпевать спинодальный распад – если позволяют диффузионно-кинетические ограничения.

Неравновесные твердые растворы в области температур и составов между кривой расслоения *MKN* и спинодалью *RKV* так же претерпевают распад, но уже не спинодальный. Подробно механизм такого более общего распада обсуждается в следующем разделе.

При температурах выше критической T_K (точка *K* на рис. 5.33) кривая свободной энергии во всех участках становится обращенной выпуклостью вниз ($\partial^2 G_m/\partial x^2 > 0$). Здесь перегибы на $G_m(x)$ исчезают, и распад твердых растворов становится невозможен. Но при критической температуре T_K экстремальная точка на кривой $G_m(x)$

при концентрации x_K остается спинодальной, т.е. здесь и вторая производная, как и первая, равна нулю. Это позволяет найти критическую точку на кривой спинодали и на кривой расслоения.

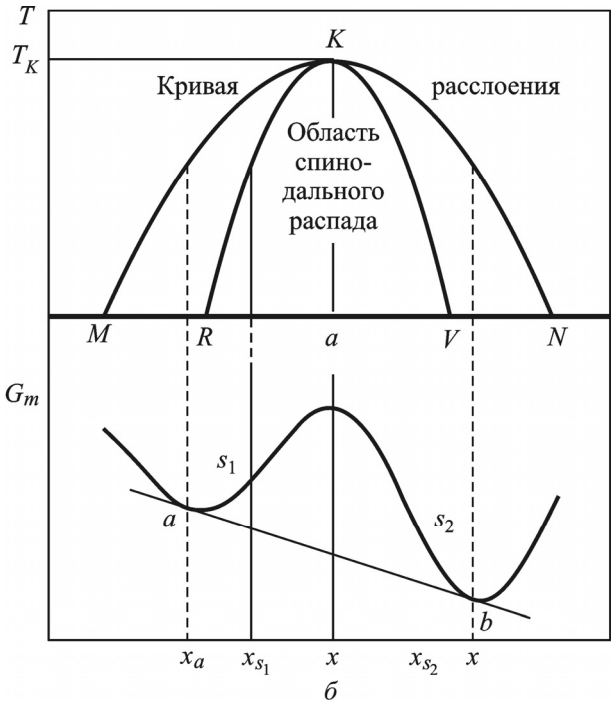


Рис. 5.33. Диаграмма (T–x) с куполом расслоения и спинодалью (*а*) и кривая свободной энергии (*б*)

В общем случае имеем:

$$\begin{aligned} G_m &= H_m - TS_m = H_m - T(S_{id} + S^{\text{изб}}) = \\ &= H_m - T[S^{\text{изб}} - \mathrm{R}[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x)] = \\ &= H_m - TS^{\text{изб}} + \mathrm{R}T[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x], \end{aligned} \qquad (5.197)$$

откуда:

$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 H_m}{\partial x^2} - T\frac{\partial^2 S^{\text{изб}}}{\partial x^2} + \frac{\mathrm{R}T}{x(1-x)}. \qquad (5.198)$$

В соответствии с условием (5.196), приравнивая (5.198) нулю, получаем уравнение, определяющее форму спинодали:

$$T_{\text{спин}} = \frac{\partial^2 H_m(x)}{\partial x^2} \Big/ \left(\frac{\partial^2 S^{\text{изб}}(x)}{\partial x^2} - \frac{\text{R}}{x(1-x)} \right). \qquad (5.199)$$

Оно имеет два действительных решения относительно x; кривая спинодали в общем случае является асимметричной, так же как и купол расслоения.

Зная аналитический вид концентрационных зависимостей $H_m(x)$ и $S^{\text{изб}}(x)$, можно рассчитать x_K из условия $(\partial T_{\text{spin}}/\partial x) = 0$, а далее оценить T_K по (5.199). Однако отсутствие надежных экспериментальных данных по концентрационным зависимостям термодинамических свойств для большинства систем вынуждает прибегать к модельным расчетам критических параметров.

Рассмотрим в качестве примера определение T_K для модели регулярного раствора. Для такой системы:

$$\Delta H^M(x) = x(1-x)\Omega \quad \text{и} \quad S^{\text{изб}}(x) = 0.$$

Тогда из (5.197) получаем:

$$G_m(x) = x(1-x)\Omega + \text{R}T[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x].$$

Выполнив дифференцирование, получим:

$$\frac{\partial^2 G_m(x)}{\partial x^2} = -2\Omega + \frac{\text{R}T_{\text{спин}}}{x(1-x)} = 0,$$

что дает для спинодали уравнение симметричной параболы:

$$T_{\text{спин}} = \frac{2x(1-x)\Omega}{\text{R}}. \qquad (5.200)$$

Дифференцируя (5.200), получаем уравнение для определения значения критической концентрации $x_K^{\text{спин}}$ для спинодального распада:

$$\frac{\partial T_{\text{спин}}}{\partial x} = \frac{2\Omega(1-2x)}{T} = 0,$$

откуда следует, что $x_K^{\text{спин}} = 0{,}5$. Подставляя это значение в (5.200), находим значение критической температуры спинодального распада:

$$T_K^{\text{спин}} = \frac{\Omega}{2\mathrm{R}}. \qquad (5.201)$$

Как видим, координаты критической точки расслоения раствора вообще (см. формулу (5.195)) и по механизму спинодального распада (5.201) совпадают, т.е. спинодаль и кривая расслоения имеют единую критическую точку, что и иллюстрирует рис. 5.33.

Симметричность рассмотренной выше «химической» спинодали была получена только формально из-за ограниченности модели регулярных растворов. Расчет кривых расслоения с учетом упругих напряжений, возникающих из-за необходимости согласования (когерентности) периодов решеток на межфазных границах, приводит к их асимметричной форме, неплохо согласующейся с экспериментальными данными. Такие спинодали, лежащие внутри «химической» области, называют «когерентными».

5.8.3. Распад по механизму роста зародышей

С помощью рис. 5.34 проанализируем изотермический распад твердого раствора, исходный состав которого x_0 лежит в области между спинодалью и кривой расслоения.

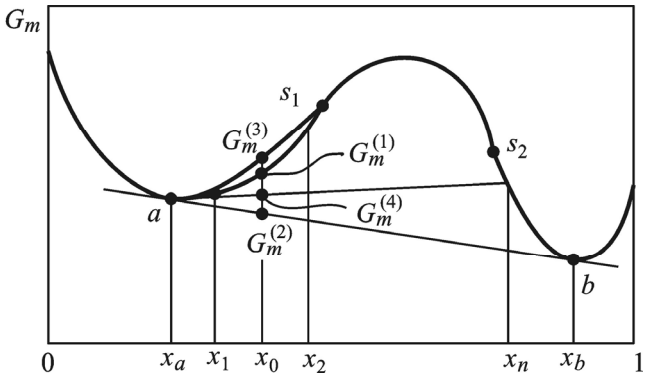


Рис. 5.34. Распад по механизму образования и роста зародышей в сплаве состава x_0 в системе с непрерывным рядом твердых растворов

Из рисунка видно, что свободная энергия $G_m^{(1)}$ такой системы как раствора больше ее энергии $G_m^{(2)}$ как равновесной двухфазной

смеси: $G_m^{(1)} > G_m^{(2)}$. Если в результате флуктуаций на ранних стадиях распада образуются две фазы с составами x_1 и x_2, близкими к x_0, то свободная энергия такой двухфазной смеси будет выше, чем у исходного твердого раствора: $G_m^{(3)} > G_m^{(1)}$. Это неизбежное следствие того, что кривая свободной энергии вне спинодального интервала (s_1, s_2) обращена выпуклостью вниз. Только при возникновении большой разницы по составу свободная энергия начинает понижаться (например, $G_m^{(4)} < G_m^{(1)}$).

Таким образом, в отличие от спинодального распада, при котором свободная энергия непрерывно снижается, в рассматриваемом случае фазовое превращение сопровождается вначале повышением, и только затем снижением свободной энергии, т.е. существует термодинамический барьер образования достаточно больших участков новой фазы даже без учета роли поверхностной энергии и энергии упругой деформации решетки. Такой барьер называется «энергией активации». В рассматриваемом случае для того, чтобы активационный распад твердого раствора начался и протекал далее уже с уменьшением свободной энергии, необходимо флуктуационное образование зародышей закритических составов и, соответственно, размеров.

Распад такого типа не имеет особого краткого наименования, так как является обычным активационным, наиболее распространенным в металлических системах. Иногда его называют распадом по механизму образования и роста зародышей, чтобы отличить от спинодального распада. Теоретически он должен протекать в области фигуративных точек между кривой расслоения и химической спинодалью. В реальных системах для спинодального распада требуется переохлаждение ниже когерентной спинодали, и обычный распад протекает и при температурах ниже обычной («химической») спинодали *RKV* (см. рис. 5.33).

Спинодальный распад может происходить только в системах, в которых тип решетки новых фаз тот же, что и у исходной, да и параметры решеток всех фаз отличаются незначительно. Обычный распад носит более общий характер и может происходить в любых системах, в том числе в системах и с ограниченной растворимостью, и с промежуточными фазами. Выделяющаяся в них новая

фаза может отличаться от исходного твердого раствора уже не только составом, но и типом кристаллической решетки. В этом случае свободная энергия системы описывается не гладкой кривой, а двумя независимыми кривыми с минимумами и угловой точкой максимума при их пересечении (рис. 5.35).

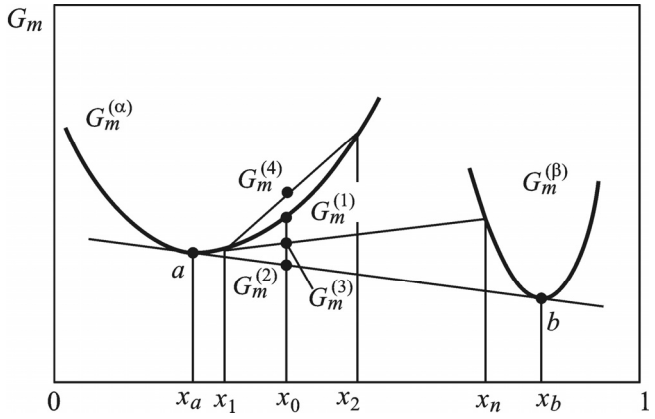


Рис. 5.35. Схема выделения β-фазы из α-раствора по механизму образования и роста зародышей в сплаве состава x_0 в системе с ограниченной растворимостью

В целом же термодинамическая схема обычного распада в системе с промежуточной фазой ничем не отличается от такого распада в системе с расслоением одной фазы.

Разность $G_m^{(1)} - G_m^{(2)}$ интегральных молярных энергий раствора является термодинамическим стимулом превращения. Величина

$$\Delta G_{\text{об}} \approx V \cdot (G_m^{(1)} - G_m^{(2)})$$

представляет уменьшение объемной свободной энергии, вызванное распадом раствора и появлением зародышей новой фазы суммарным объемом V. Но тем самым новообразование приводит к повышению свободной энергии на величину $\Delta G_{\text{упр}}$ из-за возникновения упругой деформации матрицы и самой новой фазы. Кроме того, при распаде появляются новые поверхности – границы раздела фаз, что так же вызывает приращение энергии на величину $\Delta G_{\text{пов}}$. В результате для изменения энергии всей системы имеем:

$$\Delta G = -\Delta G_{\text{об}} + \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{упр}}.$$

Это выражение иллюстрирует, что образование новых поверхностей и появление упругой деформации препятствует распаду и вносит заметный вклад в величину энергии активации.

5.8.4. Термодинамические стимулы выделения фаз

Рассмотрим условия равновесия исходной фазы α с новой стабильной фазой β, отличающейся от исходной как структурой, так и составом. Предположим, что в бинарной системе существуют не только стабильные фазы, но и возможно в определенных условиях образование метастабильных β′- и β″-фаз, свободная энергия которых больше, чем у устойчивой β-фазы (рис. 5.36). Как видно из приведенного рисунка, в стабильном равновесии с β-фазой находится твердый раствор состава x_a, а в метастабильном равновесии с фазами β′ и β″ находится α-фаза составов x' и x'' соответственно. Следовательно, *растворимость в метастабильной фазе всегда выше по сравнению с растворимостью в стабильной фазе*.

В сплаве состава x_0 свободная энергия смеси фаз α+β меньше, чем у смесей фаз α+β′ и α+β″ ($G_m^{(1)} < G_m^{(2)} < G_m^{(3)}$). Следовательно, снижение свободной энергии при образовании стабильной фазы больше, чем при образовании метастабильных:

$$G_m^{(4)} - G_m^{(1)} > G_m^{(4)} - G_m^{(2)} > G_m^{(4)} - G_m^{(3)}.$$

Следует учитывать, что этот анализ не учитывает вкладов поверхностной и упругой энергий в общем изменении свободной энергии типа (5.90), т.к. на рис. 5.36 представлены концентрационные зависимости объемной свободной энергии. Значения поверхностной энергии на границах α-фазы с фазами β, β′ и β″ могут очень сильно различаться. Если кристаллическая решетка стабильной β-фазы резко отличается от решетки исходной α-фазы, когерентная граница не может возникнуть. В то же время структура метастабильных фаз β′ и β″ ближе к структуре исходной α-фазы, и межфазные границы α/β′ и α/β″ могут быть когерентными или полукогерентными. Поверхностная энергия на таких границах намного ниже, чем на некогерентной границе α/β. Если при этом выигрыш в поверхностной энергии существенно перекрывает проигрыш в объемной свободной энергии, то в соответствии с выражением

(5.90) работа образования критического зародыша $\Delta G_{кр}$ метастабильной фазы будет ниже, чем у стабильной, и скорость зарождения метастабильной фазы будет выше. В случае когерентных или полукогерентных границ метастабильных фаз для уменьшения $\Delta G_{кр}$ выигрыш в поверхностной энергии должен так же перекрывать возрастание упругой энергии, связанной с такими границами.

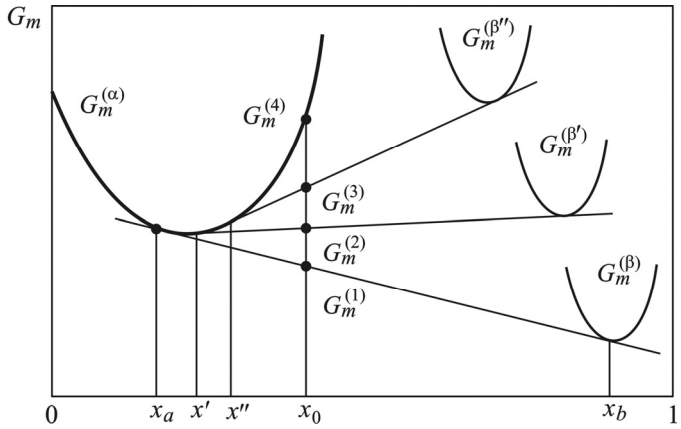


Рис. 5.36. Равновесие α-фазы со стабильной β-фазой и метастабильными β′- и β″-фазами

Если в системе существуют различные метастабильные фазы, то при данной степени переохлаждения с увеличением времени выдержки вначале из-за большой скорости зарождения будет образовываться метастабильная фаза, у которой работа образования критического зародыша минимальна. Затем появляются метастабильные фазы с большей энергией образования критического зародыша и в последнюю очередь – стабильная фаза с самой высокой энергией активации образования и низкой скоростью зарождения.

Таким образом, последовательность образования фаз регулируется не достигаемым уровнем объемной свободной энергии, а величиной энергетического барьера при зарождении новой фазы, которая сильно зависит от поверхностной энергии на межфазной границе. Чем больше указанный барьер, тем позднее образуется соответствующая фаза. Эта закономерность называется «правилом ступеней».

Когда после образования β″-фазы появляется более устойчивая β′-фаза, то около ее кристаллов в исходной α-фазе устанавливается равновесная концентрация x', в то время как на границе с β″-фазой ранее установилась концентрация α-раствора x''. Диффузионное выравнивание состава в α-растворе приводит к уменьшению его концентрации вблизи границы α/β″, и β″-фаза должна растворяться в ненасыщенном по отношению к ней слое α-раствора. Одновременное увеличение концентрации α-раствора на границе α/β′ стимулирует рост β′-фазы из пересыщенного по отношению к ней слоя α-раствора. Следовательно, более стабильная β′-фаза растет за счет растворения менее стабильной β″-фазы путем диффузионного переноса второго компонента через матричный α-раствор.

Аналогично, при появлении стабильной фазы β должна растворяться фаза β′. Это соответствует общей закономерности: *образование более стабильной фазы приводит к растворению ранее образовавшейся менее стабильной фазы*, которую в этом смысле можно считать промежуточной.

Одним из видов промежуточных метастабильных фаз являются зоны Гинье–Престона (ГП), которые с термодинамической точки зрения рассматриваются как самостоятельные метастабильные фазы, имеющие характер когерентных «предвыделений» с той же решеткой, что и матрица. Рассмотрим гипотетическую систему, в которой в α-растворе могут образовываться зоны ГП, промежуточная β′-фаза и стабильная β-фаза (рис. 5.37).

Приведенная на этом рисунке кривая $G_m^{(\alpha)}$ представляет зависимость свободной энергии раствора от состава α-фазы, которая может изоморфно расслаиваться с образованием зон ГП (по аналогии с рис. 5.33). Применение методов геометрической термодинамики дает некоторый состав матрицы $x_{\alpha-\text{ГП}}$, находящийся в метастабильном равновесии с зонами ГП. Промежуточная β′-фаза и стабильная β-фаза имеют кристаллическую решетку, отличную от решетки матрицы, и поэтому кривые свободной энергии $G_m^{(\beta)}$ и $G_m^{(\beta')}$ не являются продолжением кривой $G_m^{(\alpha)}$, как для фазы зон ГП.

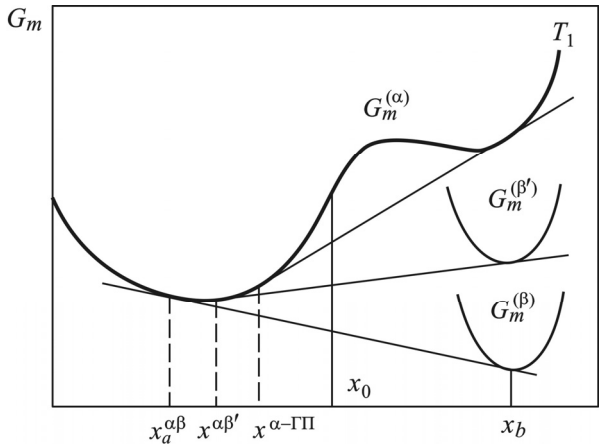


Рис. 5.37. Зависимость свободной энергии расслаивающегося с образованием зон ГП пересыщенного α-раствора, метастабильной β′- и стабильной β-фаз

Состав матрицы $x_{\alpha-\beta'}$, находящейся в метастабильном равновесии с промежуточной β′-фазой, и $x_{\alpha-\beta}$, находящейся в равновесии со стабильной β-фазой, определяется аналогично – проведением касательных. Таким образом, так же как и ранее, можно сделать вывод, что концентрация второго компонента в растворе, равновесным с зонами ГП, будет всегда выше, чем в растворе, находящимся в равновесии с β′-фазой, и тем более чем с раствором, равновесным с β-фазой.

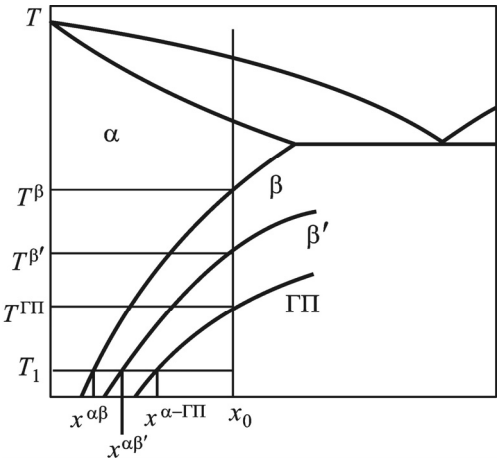


Рис. 5.38. Диаграмма (T–x) с линиями растворимости стабильной β-фазы, метастабильной β′-фазы и зон ГП

В общем случае на диаграмме состояния кривая растворимости представлена на рис. 5.38 в виде линии растворимости (сольвуса) стабильной фазы. В соответствии с про-

веденным выше анализом линии существования метастабильной β′-фазы и зон ГП должны находиться ниже кривой растворимости β-фазы, что согласно построениям на рис. 5.37 должно приводить к изменению термодинамических параметров растворения метастабильных фаз.

Выше постулировалось, что последовательность образования фаз регулируется величиной энергетического барьера при зарождении новой фазы. У зон ГП поверхностная энергия минимальна, а у некогерентных выделений стабильной фазы – максимальна. Поэтому для значений энергий образования критических зародышей $G_{\text{кр}}$ наблюдается последовательность: $G_{\text{кр}}^{\text{ГП}} < G_{\text{кр}}^{\beta'} < G_{\text{кр}}^{\beta}$. При старении сплава с выделением зон ГП энергетический барьер зарождения выделений создается не только из-за образования поверхности раздела, но и из-за упругой деформации решетки за счет конечности объема этой фазы, и приведенное неравенство выполняется только в том случае, если выигрыш в поверхностной энергии перекрывает возможный проигрыш в энергии упругой деформации.

5.8.5. Коагуляция выделений

В процессе старения – непрерывного распада твердого раствора – суммарный объем выделений увеличивается, а концентрация легирующего элемента в материнском растворе снижается. Когда его состав приближается к равновесному, суммарный объем выделений почти перестает изменяться. Но микроструктура такого только что состаренного сплава является еще нестабильной, так как образовавшиеся дисперсные выделения склонны к укрупнению (коагуляции).

Движущей силой коагуляции является разность свободных энергий мелких и крупных частиц. В состаренном сплаве из-за разных локальных условий роста размеры выделений разные. Чем меньше выделение, тем больше доля атомов, расположенных на его поверхности, и тем, следовательно, выше средняя свободная энергия, приходящаяся на 1 г-атом выделения.

На рис. 5.39 показано, что кривая свободной энергии мелких частиц β-фазы $G_m^{(\beta)\text{мелк}}$ расположена выше кривой свободной энергии

крупных частиц этой же фазы $G_m^{(\beta)\text{круп}}$. Из приведенного рисунка следует, что концентрация $x_{\text{мелк}}^{(\alpha)}$ α-раствора, находящегося в равновесии с мелкими выделениями β-фазы, должна быть выше, чем при равновесии с крупными выделениями $x_{\text{круп}}^{(\alpha)}$. Это подтверждается анализом размерного эффекта растворимости Гиббса–Томсона.

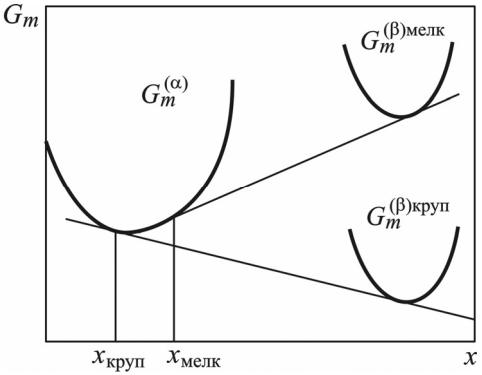


Рис. 5.39. Концентрационные зависимости свободной энергии α-твердого раствора $G_m^{(\alpha)}$, а также крупных $G_m^{(\beta)\text{круп}}$ и мелких $G_m^{(\beta)\text{мелк}}$ выделений β-фазы

Проведенный выше анализ изменения пределов растворимости строго применим только для плоских поверхностей раздела фаз. Для искривленных поверхностей, например, сферических с радиусом R, появляется необходимость в учете дополнительных энергетических членов. Рассмотрим систему, в которой сферические частицы β-фазы радиусом R, площадью поверхности S^{β} и удельной поверхностной свободной энергией σ находятся в равновесии с матрицей α-фазы.

В процессе фазового превращения, при котором dn атомов переходят из α-фазы в β-фазу, возникает дополнительная энергия σdS^{β}, обусловленная увеличением площади поверхности β-частиц. При этом химический потенциал β-фазы увеличивается на величину σ(dS^{β}/dn) и условия равновесия по второму компоненту имеют вид:

$$\mu_{2(R)}^{(\alpha)} = \mu_{2(R)}^{(\beta)} = \mu_{2\infty}^{(\beta)} + \sigma\left(dS^{\beta}/dn\right), \qquad (5.202)$$

где индексы R и ∞ означают сферическую или плоскую поверхность. В приближении сферических частиц, используя молярный объем V^{β} на г-атом β-фазы, можно получить:

$$\frac{dS^{\beta}}{dn} = 2\frac{V^{\beta}}{R}. \qquad (5.203)$$

Учитывая, что условия равновесия фаз с плоскими границами имеют вид $\mu_{2(\infty)}^{(\alpha)} = \mu_{2(\infty)}^{(\beta)}$, из (5.202) и (5.203) получаем:

$$\mu_{2(R)}^{(\alpha)} - \mu_{2(\infty)}^{(\alpha)} = 2\sigma \frac{V^{\beta}}{R}.$$

Заменяя химический потенциал на их выражения через активности и используя для растворенного вещества закон Генри, получаем:

$$\ln \frac{x_{2(R)}^{(\alpha)}}{x_{2(\infty)}^{(\alpha)}} = \frac{2\sigma}{\mathrm{k}T} \cdot \frac{V^{\beta}}{R}.$$

Полученное соотношение известно как уравнение Гиббса–Томсона, Томсона–Гельмгольца или Томсона–Фрейндлиха. Оно показывает, что растворимость второго компонента в α-фазе экспоненциально зависит от радиуса кривизны поверхности включения β-фазы. При этом, чем меньше радиус частицы, тем больше около нее равновесная концентрация раствора.

Таким образом, в материнском растворе существует градиент концентраций второго элемента между зонами около выделений разного размера. Этот градиент и вызывает коагуляцию, являясь движущей силой диффузии, выравнивающей концентрацию. Концентрация раствора на границе с мелким выделением понижается, и это выделение растворяется, пытаясь поддержать равновесную концентрацию на своей границе. Тот же диффузионный процесс повышает концентрацию на его границе с крупным выделением. Раствор здесь пересыщается, и второй компонент переходит в β-фазу, поддерживая равновесную концентрацию $x_{\text{круп}}^{(\alpha)}$. Крупные частицы β-фазы, таким образом, растут при одновременном растворении мелких выделений. Следовательно, коагуляция выделений во время распада происходит вследствие переноса вещества через матричный раствор при растворении более мелких и росте более крупных выделений.

Коагулировать могут не только выделения стабильной фазы, но и выделения зон ГП и промежуточных фаз, так как концентрация раствора, находящегося в метастабильном равновесии с ними, так же зависит от размера выделений. Поэтому коагуляцию можно

наблюдать и на разных промежуточных стадиях распада твердых растворов.

5.8.6. Мартенситные превращения

В твердом состоянии возможны превращения, не имеющие аналогов среди рассмотренных выше типов фазовых превращений. К таким превращениям, прежде всего, относятся мартенситные превращения, являющиеся по своей кинетике бездиффузионными и приводящие к изменению типа кристаллической структуры без перераспределения компонентов между новыми фазами. К этому типу превращений относится большинство полиморфных превращений в металлах и сплавах.

Название превращения связано с именем немецкого металловеда А. Мартенса. Мартенситное превращение определяется как реакция, продукт которой получается из материнской фазы путем координированного коллективного сдвига большого количества атомов на расстояния порядка межатомных, но без изменения состава и без обмена атомов местами. Следствием и одновременно условием этого кооперативного движения атомов является совпадение (или «когерентность») решеток исходной и растущей фаз на фронте превращения, на их границе раздела. В связи с этим основной проблемой при изучении этого типа превращений является развитие кристаллографической теории, рассмотрение которой выходит за рамки настоящего пособия. На долю термодинамического рассмотрения проблем мартенситных превращений остается главным образом изучение термодинамических стимулов и термодинамической возможности бездиффузионных превращений.

Большинство мартенситных превращений, происходящих в металлах и сплавах, являются фазовыми переходами первого рода. Мартенситное превращение не может начинаться при любом сколь угодно малом переохлаждении относительно равновесной температуры T_0. Результирующее изменение свободной энергии ΔG в точке начала мартенситного превращения $T_м$, так же как и для других типов фазовых превращений, может быть представлено выражением типа (5.90):

$$\Delta G = -\Delta G_{об} + \Delta G_{пов} + \Delta G_{упр}.$$

Действительно, образование кристалла мартенсита связано не только с существованием отрицательного вклада объемной свободной энергии $G_{об}$, являющегося термодинамическим стимулом превращения, но и с появлением положительных энергетических вкладов от новых поверхностей, и в особенности, от деформаций, препятствующих превращению. Энергия упругой деформации возникает из-за изменения объема при фазовом превращении, а так же из-за несовпадения решеток мартенсита и исходной фазы.

Изменение свободной энергии ΔG происходит при образовании центра новой фазы, содержащего n атомов. В рамках термодинамики необратимых процессов можно показать, что роль движущей силы процесса роста зародыша мартенситной фазы играет величина $\mathrm{d}\Delta G(n)/\mathrm{d}n$. А вот вопрос о том, что представляют собой зародыши мартенсита – до сих пор дискуссионный в проблеме мартенситных превращений. По-видимому, вероятность гомогенного зарождения, связанного с флуктуационным образованием зародыша критического размера, мала из-за высокой энергии упругих искажений и, следовательно, большой работы образования зародыша. Большинство гипотез предполагает гетерогенное зарождение мартенсита, связанное с наличием и особенностями взаимодействия структурных дефектов. Тем не менее, приближенные энергетические оценки критических размеров образования зародыша могут быть выполнены в рамках теории гомогенного зарождения, приведенной в п. 5.8.3.

Исходя из того, что конечные равновесные зерна мартенсита имеют форму чечевиц (линз), опишем зародыш мартенсита как сплющенный сфероид объемом $(4\pi/3)r^2c$ и с площадью поверхности $2\pi r^2$, где r – радиус, c – половина толщины сфероида. Тогда выражение типа (5.90) для изменения свободной энергии при образовании зародыша имеет вид:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^2 c G_{об} + \frac{4}{3}\pi r^2 c(Ac/r) + 2\ r^2\sigma, \qquad (5.204)$$

где Ac/r – энергия упругой деформации на единицу объема зародыша. Критические параметры зародыша, определяемые условиями: $\partial(\Delta G)/\partial r = 0$ и $\partial(\Delta G)/\partial c = 0$, из (5.204) оцениваются в виде:

$$\left.\begin{aligned} r_{\text{кр}} &= \frac{4A\sigma}{(G_{\text{об}})^2}; \qquad c_{\text{кр}} = -\frac{2\sigma}{G_{\text{об}}}; \\ (\Delta G_{\text{кр}}) &= \frac{32}{3}\pi\,\frac{A^2\sigma^3}{(G_{\text{об}})^4}. \end{aligned}\right\}$$

Для начала мартенситного превращения необходимо так переохладить систему ниже температуры T_0, чтобы термодинамический стимул превращения $\Delta G_{\text{кр}}$ достиг необходимой величины. Поэтому температура начала мартенситного превращения всегда находится ниже температуры T_0, однако точное термодинамическое определение температуры $T_{\text{м}}$ невозможно. Как отмечалось в п. 5.8.3, работа образования критического зародыша зависит от степени переохлаждения $\Delta T = T_0 - T_{\text{м}}$. Кроме того, специфические особенности мартенситных превращений, в частности, их сдвиговый характер, накладывают свои условия на сложный вид функциональных зависимостей термодинамических стимулов от деформационных параметров в процессе превращения.

На рис. 5.40 приведена зависимость величины термодинамической движущей силы, или стимула превращения, $\Delta G_{\text{об}}$ от угла сдвиговой деформации θ, непрерывно увеличивающегося в процессе превращения элементарной кристаллической ячейки исходной фазы в мартенситную.

Приведенные результаты получены в рамках термодинамической теории сдвига. В исходном состоянии, когда $\theta = 0$, кривизна G_m определяется знаком производных модуля сдвига μ, определяемого как $\partial^2 G_m/\partial\theta^2$. При некотором критическом значении $\theta_{\text{кр}}$ величина активационного барьера, отделяющего исходное состояние от мартенситного, является максимальной и равна $\Delta G = \Delta G_{\text{об}} + \Delta G_{\text{кр}}$. Величина $\Delta G_{\text{кр}}$ соответствует добавочным членам, характеризующим упругую деформацию, в выражении (5.90). После преодоления активационного барьера $\Delta G \to 0$ при $\theta \to \theta_{\text{м}}$, и свободная энергия самопроизвольно уменьшается до значения $G_m^{(M)}$ при окончании сдвигового превращения (рис. 5.40,*а*). С ростом температуры (уменьшением степени переохлаждения ΔT) $\Delta G_{\text{кр}}$ увеличивается, но активационный барьер уменьшается из-за превалирующего влияния $\Delta G_{\text{об}}$. Наклон кривой свободной энергии в

окрестностях θ = 0 при этом слегка уменьшается, ибо модуль сдвига μ уменьшается с температурой (рис. 5.40,*б*).

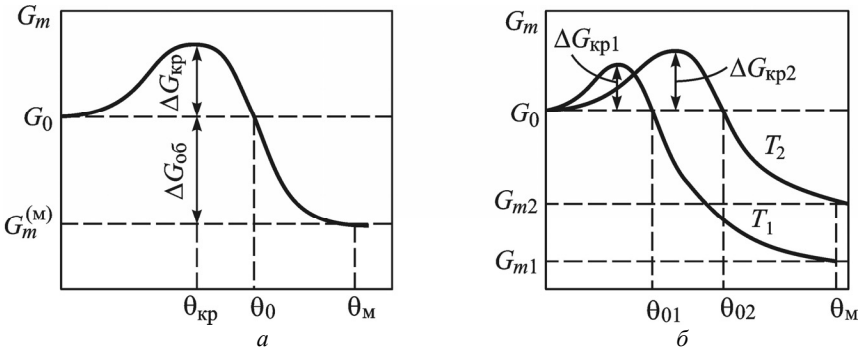


Рис. 5.40. Зависимость объемной свободной энергии от угла сдвига при мартенситном превращении (*а*) и нормализованные к θ = 0 зависимости свободной энергии от угла сдвига для различных температур ($T_1 < T_2$) (*б*)

Мартенситная реакция может быть индуцирована при температурах и выше $T_м$ с помощью приложения внешних сдвиговых напряжений, которые нейтрализуют внутренние напряжения, возникающие в процессе превращения. Однако существует некоторая температура T' ($T_м < T' < T_0$), выше которой превращение не может быть индуцировано никакими внешними напряжениями.

Проведем анализ термодинамической возможности мартенситного превращения бездиффузионного типа для простейшего случая системы, характеризующейся полиморфизмом чистого компонента A и α-раствора на его основе (рис. 5.41,*а*). При достаточно медленном охлаждении сплава концентрации x_0 в интервале температур от точки 1 до точки 2 протекает полиморфное превращение β → α.

При любой температуре, как было показано ранее, α- и β-твердые растворы характеризуются своими концентрационными зависимостями свободной энергии, приведенными на рис. 5.41,*б* для температур $T_1 < T_2 < T_3$. При высокой температуре $T \geq T_3$ стабильное состояние сплава состава x_0 есть β-фаза. При температурах T_1 и T_2 стабильное состояние есть смесь α- и β-фаз с составами, соответствующими точкам на общей касательной. Ниже температуры $T_α$ стабильной фазой является α-фаза.

Стабильное равновесие фаз, составы которых определяются общей касательной к кривым свободной энергии, достигается при очень медленном охлаждении. Тогда полиморфное превращение сопровождается равновесным диффузионным перераспределением компонентов между исходной и новой фазами. При ускоренном охлаждении сплава из β-области такое перераспределение компонентов может быть полностью подавлено.

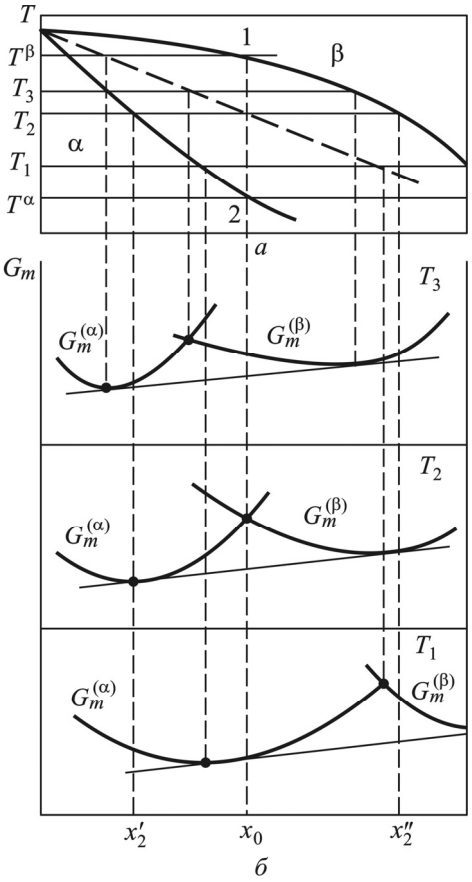


Рис. 5.41. Участок (T, x) диаграммы с полиморфизмом твердого раствора ($а$) и кривые свободной энергии α- и β-фаз при температурах T_1, T_2, T_3 ($б$)

Сопоставляя значения свободной энергии α- и β-фаз одинакового состава x_0 при различных температурах, получим:

при T_1: $G_m^{\beta}(x_0) > G_m^{\alpha}(x_0)$;

при T_2: $G_m^{\beta}(x_0) = G_m^{\alpha}(x_0)$;

при T_3: $G_m^{\beta}(x_0) << G_m^{\alpha}(x_0)$.

Таким образом, свободная энергия исходной β-фазы при охлаждении возрастает интенсивнее, чем свободная энергия α-фазы того же состава. По-видимому, кривые температурной зависимости свободной энергии двух модификаций твердого раствора одинакового состава идут, пересекаясь, аналогично соответствующим кривым двух модификаций чистого компонента. Принципиальное различие состоит в том, что в случае чистого металла точка пересечения кривых свободных энергий T_0 отвечает температуре стабильного равновесия

двух его полиморфных модификаций, а в случае сплава – температуре метастабильного равновесия переохлажденного β-раствора с метастабильным α-раствором того же состава. Если бы диффузионное перераспределение компонентов успело пройти, то при рассматриваемой температуре метастабильного равновесия T_2 в сплаве состава x_0 образовалась бы равновесная смесь фаз $\alpha_{x'} + \beta_{x''}$ разного состава.

Указанным способом для любого сплава рассматриваемой системы можно отметить на диаграмме состояния температуры равенства свободных энергий метастабильных α- и β-фаз одинакового состава. Геометрическим местом точек таких температур является пунктирная линия на рис. 5.41,*а*.

В любом сплаве, при охлаждении исходной β-фазы до температуры ниже этой линии, ее свободная энергия становится больше, чем у α-фазы того же состава. Следовательно, появляется термодинамический стимул $\Delta G = G_m^{\alpha} - G_m^{\beta}$ полиморфного превращения $\beta \rightarrow \alpha$ без изменения состава. В твердом состоянии, из-за малой диффузионной подвижности атомов, переохлаждения ниже указанной линии реализуются достаточно легко, и полностью бездиффузионное полиморфное превращение твердого раствора становится термодинамически возможным. Кинетически такое превращение возможно, так как оно совершается путем мартенситного механизма.

5.9. Системы с отрицательным отклонением от идеальности

В данном разделе рассматриваются системы с отрицательным отклонением от идеальности ($\Omega < 0$) – случай, когда ε_{AB} меньше, чем $^1/_2(\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB})$. Этот вариант встречается в системах, где законы взаимодействия разнородных атомов металлов существенно отличаются от законов взаимодействия атомов одного сорта. В растворах, в которых параметр взаимодействия Ω разнородных компонентов отрицателен, а по модулю или сравним с тепловой энергией ($|\Omega| \approx RT$), или больше нее ($|\Omega| > RT$), наблюдается образование преимущественных связей типа *A–B*. При этом распределение атомов по узлам решетки отклоняется от среднестатистического; в та-

ких системах реализуются структуры с упорядоченным расположением атомов в кристаллической решетке. В сплавах с еще большими ($|\Omega| >> RT$) отрицательными энергиями взаимодействия компонентов возникают химические соединения – *промежуточные фазы* по терминологии металловедения.

5.9.1. Упорядочение

В сплавах с отрицательным отклонением от идеальности часто реализуется упорядоченное распределение атомов каждого сорта по узлам определенного типа в кристаллической решетке. Такие сплавы называются *упорядоченными*. Упорядоченный сплав обладает трансляционной симметрией: распределение атомов определенного сорта повторяется во всех элементарных ячейках кристалла, т.е. упорядоченное состояние обладает дальним порядком по расположению атомов любого сорта.

При повышении температуры, когда неидеальность системы уменьшается, наблюдается переход части атомов со «своих» узлов на «чужие». Дальний порядок постепенно исчезает, и сплав плавно становится неупорядоченным, что трактуется как фазовый переход *порядок↔беспорядок*. В некоторых случаях еще до достижения температуры плавления концентрации атомов на узлах различных типов становятся равновероятными. Критическая температура T_K, при которой совершается такой переход, называется температурой фазового перехода *порядок↔беспорядок* или *температурой упорядочения*.

В не полностью упорядоченном сплаве свойством симметрии обладают не реальные атомы, а только их вероятности замещения узлов разного типа. При этом имеются случаи, когда вероятности замещения узлов при переходе изменяются скачком, и упорядочение происходит как фазовый переход I рода. Однако чаще эти вероятности изменяются непрерывно, и тогда переход *порядок ↔ беспорядок* является переходом II рода.

Рассмотрим бинарный сплав замещения, состоящий из N атомов, занимающих N узлов, и содержащий N_A атомов A и N_B атомов B. Разделим кристаллическую решетку на две подрешетки, образованные соответственно из $N^{(1)}$ узлов первого типа, предназначенных в упорядоченном сплаве для атомов A, и $N^{(2)}$ узлов второго ти-

па, предназначенных для атомов B. Количество узлов $N^{(1)}$, $N^{(2)}$ соотносятся как небольшие целые числа. Например, для ОЦК металлов это 1:1, 1:3; для ГЦК – 1:1, 1:3, 3:5; ГПУ – 1:1, 1:3. Если реальные количества веществ удовлетворяют таким соотношениям, то сплав называется *стехиометрическим*. В стехиометрических сплавах выполняется условие: $N_A = N^{(1)}$; $N_B = N^{(2)}$. Составы таких сплавов записываются как химические формулы, например AuCu или Cu_3Au.

Введем обозначения для относительных концентраций (молярных долей) реальных атомов:

$$x_A = N_A/N \quad \text{и} \quad x_B = N_B/N,$$

и для относительных концентраций узлов первого и второго типа:

$$\nu = N^{(1)}/N \quad \text{и} \quad 1 - \nu = N^{(2)}/N.$$

Заметим, что для сплавов стехиометрического состава:

$$x_A = \nu \ \text{и} \ x_B = 1 - \nu.$$

В полностью упорядоченном сплаве все атомы A находятся в узлах $N^{(1)}$, и все атомы B – в узлах $N^{(2)}$; в неупорядоченном сплаве атомы занимают любые позиции. Обозначим через $N_A^{(1)}$, $N_A^{(2)}$, $N_B^{(1)}$, $N_B^{(2)}$ реальное число атомов A и B, находящееся на узлах первого и второго сорта в неупорядоченном сплаве. Тогда имеем:

$$\left.\begin{aligned} N_A^{(1)} + N_A^{(2)} = N_A\ ; \qquad & N_B^{(1)} + N_B^{(2)} = N_B\ ; \\ N_A^{(1)} + N_B^{(1)} = N^{(1)}; \qquad & N_A^{(2)} + N_B^{(2)} = N^{(2)}. \end{aligned}\right\} \tag{5.205}$$

Введем вероятности P замещения атомами A и B узлов первого и второго типа, определяемые формулами:

$$\begin{aligned} P_A^{(1)} &= N_A^{(1)} / N^{(1)}; \qquad P_B^{(1)} = N_B^{(1)} / N^{(1)}; \\ P_A^{(2)} &= N_A^{(2)} / N^{(2)}; \qquad P_B^{(2)} = N_B^{(2)} / N^{(2)}. \end{aligned} \tag{5.206}$$

Введенные в выражениях вида (5.206) вероятности эквивалентны величинам, обозначающим долю мест, занимаемых «своими» или «чужими» атомами. Эти вероятности являются *априорными вероятностями*; они определяются для каждого узла независимо от того, какими атомами заняты другие узлы. В неупорядоченных

сплавах $P_A^{(1)} = P_A^{(2)} = x_A$, $P_B^{(1)} = P_B^{(2)} = x_B$. Здесь все узлы решетки характеризуются одинаковыми парами вероятностей x_A и x_B замещения их атомами A или B и являются однотипными.

В упорядоченных сплавах узлы решетки разделяются на подрешетки двух типов, обладающие разными вероятностями замещения их атомами A или B. Из (5.205) и (5.206) следует, что вероятности удовлетворяют следующим соотношениям:

$$P_A^{(1)} + P_B^{(1)} = 1; \quad P_A^{(2)} + P_B^{(2)} = 1;$$
$$\nu P_A^{(1)} + (1-\nu) P_A^{(2)} = x_A. \tag{5.207}$$

Введем параметр α, характеризующий упорядочение в сплаве и называемый степенью дальнего порядка, которую определим как:

$$\alpha = \frac{P_A^{(1)} - x_A}{1-\nu}. \tag{5.208}$$

Для сплавов стехиометрического состава из (5.207) с использованием (5.206) получаем:

$$\alpha = \frac{P_A^{(1)} - x_A}{1-x_A} = 1 - \frac{P_B^{(1)}}{x_B} \tag{5.208а}$$

или в эквивалентной форме через второй компонент:

$$\alpha = \frac{P_B^{(2)} - x_B}{1-x_B} = 1 - \frac{P_A^{(2)}}{x_A}. \tag{5.208б}$$

Из (5.208) вероятности могут быть выражены через α и концентрации атомов:

$$\left.\begin{aligned} P_A^{(1)} &= x_A + \alpha x_B; & P_B^{(1)} &= x_B(1-\alpha); \\ P_A^{(2)} &= x_A(1-\alpha); & P_B^{(2)} &= x_B + \alpha x_A. \end{aligned}\right\} \tag{5.209}$$

Из определения степени дальнего порядка α видно, что она связана с вероятностью замещения, а в соответствии с (5.206) и с числом атомов разного сорта, занимающих узлы различного типа. Таким образом, α действительно характеризует дальний порядок в сплаве. Как видно из (5.208), (5.208а) и (5.208б), для полностью разупорядоченных сплавов, где:

$$P_B^{(1)} = x_B; \qquad P_A^{(1)} = x_A;$$

$$P_B^{(2)} = x_B\,; \qquad P_A^{(2)} = x_A,$$

степень дальнего порядка α обращается в нуль, а для полностью упорядоченного сплава стехиометрического состава, где $P_A^{(2)} = 0$ и $P_B^{(1)} = 0$, $\alpha_{max} = 1$. Из формул (5.208а) и (5.208б) можно показать, что при различных соотношениях $P_i^{(1,2)}$ и x_i степень дальнего порядка α как функция состава для сплавов с $\nu = 1/2$ и $\nu = 1/4$ имеет вид, представленный на рис. 5.42.

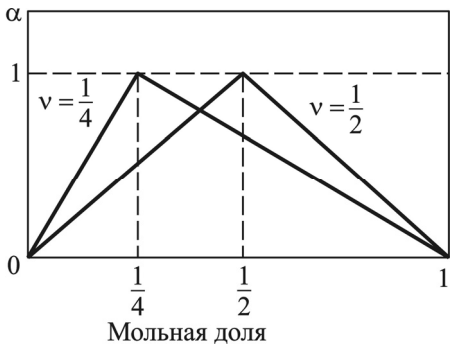


Рис. 5.42. Концентрационная зависимость степени дальнего порядка

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что степень дальнего порядка не полностью определяет характер взаимного расположения атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки. Различия по энергиям взаимодействия между атомами разного сорта может оказаться достаточным для того, чтобы вблизи каждого из атомов оказались преимущественно соседи другого сорта, даже если в целом в твердом растворе не существует дальнего порядка. Такое распределение атомов называется ближним порядком. В простейших случаях ближний порядок распространяется на одну или две координационные сферы; хотя иногда корреляция ощущается и на более далеких расстояниях.

В соответствии с классической теорией ближнего порядка, впервые разработанной Бете, степень ближнего порядка σ определяется через количество разноименных пар атомов N_{AB} в сплаве следующим образом:

$$\sigma = \frac{N_{AB} - (N_{AB})_{\min}}{(N_{AB})_{\max} - (N_{AB})_{\min}}, \qquad (5.210)$$

где индексы max и min относятся к обозначению количества пар *A–B* в полностью упорядоченном и неупорядоченном сплавах соот-

ветственно. В такой форме представления изменение степени ближнего порядка лежит в пределах $0 \le \sigma \le 1$.

Существуют и другие выражения для параметра ближнего порядка. Так, мерой ближнего порядка по Каули является отношение числа пар разноименных атомов для *i*-ой координационной сферы (или числа разноименных связей) $(N_{AB})_i$ к $(N_{AB})_{\min}$. В связи с этим степень ближнего порядка для *i*-ой координационной сферы определяется формулой:

$$\sigma_i^* = 1 - \frac{(N_{AB})_i}{(N_{AB})_{\min}}. \qquad (5.211)$$

Из такого определения параметра ближнего порядка следует, что $\sigma_i^* < 0$, если ближайшими соседями являются разноименные атомы, $\sigma_i^* > 0$, если ближайшие соседи – атомы одного сорта.

Из простых статистических соображений $(N_{AB})_{\max}$ равно общему числу связей в кристалле в предположении, что все связи разноименные. Для полностью разупорядоченного кристалла $(N_{AB})_{\min}$ равно вероятности того, что атомы *A* и *B* являются ближайшими соседями, когда $x_A x_B + x_B x_A = 2x_A x_B$, умноженному на общее число связей в кристалле. Следовательно:

$$(N_{AB})_{\max} = z \cdot N/2,$$

$$(N_{AB})_{\min} = 2\, x_A\, x_B z \cdot N/2 = x_A\, x_B z \cdot N, \qquad (5.212)$$

где *z* – координационное число.

В этом случае можно, например, из (5.210) вычислить число разноименных пар в сплаве с ближним порядком σ:

$$N_{AB} = zN[\sigma/2 + x_A\, x_B(1 - \sigma)]. \qquad (5.213)$$

В общем случае ближний порядок характеризуется параметрами корреляции для разных координационных сфер, учитывающими зависимость вероятности замещения атомами *A* и *B* узлов данного типа от размещения атомов на других узлах (в отличие от априорных вероятностей). Только учет корреляции позволяет объяснить, что степень ближнего порядка σ (в отличие от степени дальнего порядка α) не обращается в нуль в точке фазового перехода при T_K.

5.9.2. Термодинамическая теория упорядочения

Переход неупорядоченного сплава в состояние с дальним порядком, совершающийся при температуре T_K, может быть как фазовым переходом первого, так и второго рода. В случае перехода первого рода (например, в сплавах Cu_3Au) степень дальнего порядка α изменяется скачком от нуля до некоторого конечного значения. При этом скачкообразно изменяются свойства сплава, которые выражаются через первые производные свободной энергии по p и T (соответственно это объем V и энтропия S). Проявляется это в наличии теплоты перехода. При переходе второго рода (например, β-латуни) степень дальнего порядка α изменяется непрерывно, увеличиваясь от нуля до максимального значения при понижении температуры. Объем и энтропия при этом так же изменяется непрерывно. Теплота перехода отсутствует. При T_K скачкообразные изменения испытывают вторые производные от энергии Гиббса, а именно теплоемкость, сжимаемость, коэффициент теплового расширения. Конечно, скачком изменяется и симметрия кристаллической решетки, так как исчезают какие-либо элементы симметрии в распределении вероятностей замещения узлов атомами разных сортов.

Термодинамическая теория упорядочения базируется на учете свойств симметрии кристалла и на применении общих термодинамических соотношений; какие-либо конкретные атомные модели сплава не используются.

Предположим, что в бинарном упорядочивающемся сплаве – растворе замещения – переход *порядок–беспорядок* является фазовым переходом второго рода. В этом случае при температуре T, немного меньшей T_K, в неупорядоченной фазе степень дальнего порядка мала и может рассматриваться как малый параметр. Поэтому разложим свободную энергию Гиббса сплава $G_m(T, p, x_A, \alpha)$ в ряд по степеням α. При этом будем предполагать, что α может принимать не только равновесные значения, однозначно определяемые из условия минимума G_m при заданных T, p, x_A, но и произвольные неравновесные значения. Учитывая в разложении члены до четвертого порядка включительно, имеем:

$$G_m(T, p, x_A, \alpha) = G_0 + A_1\alpha + \tfrac{1}{2}(A_2\alpha^2) + \tfrac{1}{3}(A_3\alpha^3) + \tfrac{1}{4}(A_4\alpha^4), \quad (5.214)$$

где коэффициенты разложения являются функциями T, p, x_A.

Для сплавов с фазовым переходом второго рода замена α на $-\alpha$ соответствует переименованию узлов первого и второго типа (исходя из соображений симметрии кристаллической решетки, например, β-латуни), не приводя к изменению свободной энергии. Следовательно, в разложении (5.214) члены с нечетными степенями α должны отсутствовать, а A_1 и A_3 тождественно обращаться в нуль. Тогда:

$$G_m(T, p, x_A, \alpha) = G_0 + 1/2(A_2\alpha^2) + 1/4(A_4\alpha^4). \quad (5.215)$$

Равновесное значение степени дальнего порядка в сплаве при данных T, p и x_A определяется из условий минимума G_m:

$$\partial G_m/\partial\alpha = \alpha(A_2 + A_4\alpha^2) = 0, \quad (5.216)$$

$$\partial^2 G_m/\partial\alpha^2 = A_2 + 3A_4\alpha^2 > 0. \quad (5.217)$$

Уравнение (5.216) имеет решение $\alpha = 0$, соответствующее неупорядоченному состоянию сплава, и решение:

$$\alpha^2 = -A_2/A_4, \quad (5.218)$$

отвечающее упорядоченному состоянию. Таким образом, в неупорядоченном состоянии минимум G_m соответствует $\alpha = 0$ и $A_2 > 0$. Подставляя (5.218) в (5.217), находим, что в упорядоченном состоянии $A_2 < 0$, а минимуму G_m соответствует не равное нулю значение α (рис. 5.43).

Следовательно, при переходе через точку упорядочения A_2 изменяет знак, а в самой этой точке $A_2(T, p, x_A) = 0$, что является уравнением поверхности точек перехода порядок–беспорядок в пространстве T, p, x.

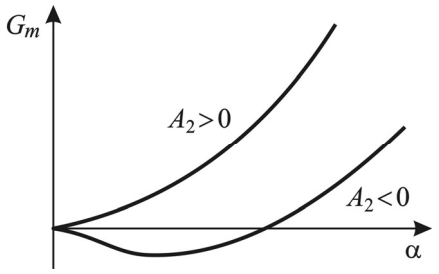


Рис. 5.43. Зависимость молярной энергии Гиббса сплава от степени дальнего порядка

В самой точке перехода $\alpha = 0$, $A_2 = 0$ и $\partial^2 G_m/\partial\alpha^2 = 0$. Поэтому для того, чтобы эта точка соответствовала устойчивому состоянию (G_m имела

минимум), необходимо, чтобы в ней выполнялось условие $A_4 > 0$. Это условие должно выполняться так же и в окрестности T_K.

Выясним теперь, как зависит равновесное значение α от T в упорядоченной фазе вблизи T_K. Предположим, что при заданных p и x_A функцию $A_2(T)$ можно разложить в ряд по степеням $T - T_K$ и при малых значениях $T - T_K$ ограничиться линейным членом разложения:

$$A_2 = a(T - T_K). \tag{5.219}$$

При этом постоянный коэффициент $a > 0$, так как для неупорядоченной фазы, при $T > T_K$, $A_2 > 0$.

Подставляя (5.219) в (5.218) и ограничиваясь нулевым членом A_4^0 разложения A_4 по $T - T_K$, получаем:

$$\alpha^2 = a(T - T_K)/ A_4^0 . \tag{5.220}$$

Таким образом, в упорядоченных сплавах, в которых переход порядок–беспорядок является фазовым переходом второго рода, при заданных p и x_A вблизи T_K имеем: $\alpha \approx \sqrt{T_K - T}$. Подставляя (5.220) в (5.215) и учитывая (5.219), получим для равновесных состояний упорядоченного сплава:

$$G_m(T, p, x_A) = G_0 - a^2 (T - T_K)^2 / (4A_4^0) \quad (\text{при } T \le T_K), \tag{5.221}$$

где $G_0(T, p, x_A)$ – свободная энергия неупорядоченного сплава.

Из (5.221) можно получить выражения для производных свободной энергии по температуре для упорядоченного состояния:

$$\partial G_m/\partial T = \partial G_0/\partial T + a^2 (T_K - T) / (2A_4^0) , \tag{5.222}$$

$$\partial^2 G_m/\partial T^2 = \partial^2 G_0/\partial T^2 - a^2 / (2A_4^0) . \tag{5.223}$$

Отсюда видно, что, как и должно быть для фазовых переходов второго рода, G_m и ее первая производная в точке перехода изменяются непрерывно, а вторая производная – скачкообразно. Энтропия упорядоченного сплава $S = - \partial G_m/\partial T$ будет равна:

$$S = S_o - a^2 (T_K - T)/ (2A_4^0) ,$$

где $S_o = -\partial G_0/\partial T$. Скачок теплоемкости $c_p = T(\partial S/\partial T)_p$, соответствующий переходу из упорядоченного в неупорядоченное состояние, при $T = T_K$ равен:

$$\Delta c_p = c_p\big|_{T_K-0} - c_p\big|_{T_K+0} = a^2 T_K/(2A_4^0)\,.$$

Таким образом, скачок теплоемкости является конечным, причем, поскольку $A_4^0 > 0$, $\Delta c_p > 0$. Следовательно, при переходе в упорядоченное состояние теплоемкость всегда увеличивается. Не представляет трудностей рассчитать скачки так же и других величин.

Теперь получим концентрационную зависимость степени дальнего порядка при постоянных T и p вблизи T_K. Для этого продифференцируем α^2 из (5.220), рассматриваемую как функцию T и x_A вдоль кривой фазового перехода в плоскости $\{T, x_A\}$ при постоянном p:

$$\frac{\partial \alpha^2}{\partial x_A} = \frac{a}{A_4^0}\cdot\frac{\partial T_K}{\partial x_A}\,.$$

Интегрируя последнее выражение по x_A от x_A^0 до x_A при условии, что при $x_A = x_A^0$ степень дальнего порядка $\alpha = 0$, получаем:

$$\alpha^2 = \frac{a}{A_4^0}\cdot\frac{\partial T_K}{\partial x_A}\cdot\left(x_A - x_A^0\right).$$

Следовательно, при малых $(x_A - x_A^0)$ имеем: $\alpha \approx \sqrt{\left|x_A - x_A^0\right|}$.

Кривая фазовых переходов второго рода не может окончиться в некоторой точке плоскости $\{T, x\}$. Это связано с тем, что линия точек фазовых переходов второго рода разделяет области существования фаз с различной симметрией, между которыми не может быть непрерывного перехода, т.к. симметрия не может непрерывно изменяться. В упорядочивающихся твердых растворах линия точек фазовых переходов второго рода в некоторой точке, называемой *критической точкой переходов второго рода*, может переходить в кривую распада, которая является линией фазового перехода первого рода.

Диаграмма состояния в плоскости $\{T, x\}$ вблизи такой точки изображена на рис. 5.44. Здесь AK – линия точек фазового перехода второго рода, которая в критической точке K переходит в кривую распада KB. Выше кривой AB расположена область II неупорядоченной фазы. Область I соответствует области существования упорядоченной фазы, а область между кривыми KB и KD является двухфазной областью. Таким образом, при $T = T'$ для состояний, находящихся в этой области, сплав распадается на упорядоченную фазу состава x_{A1} и неупорядоченную фазу состава x_{A2}.

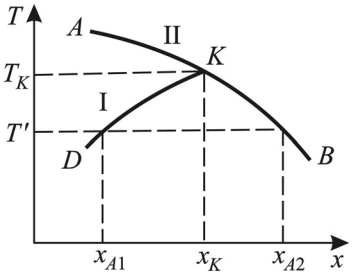


Рис. 5.44. Переход линии фазовых переходов 2-го рода в кривую распада

5.9.3. Статистическая теория упорядочения

В отличие от термодинамической теории в статистической теории используется конкретная атомная модель сплава, определяющая выражение для свободной энергии, откуда и находятся равновесные свойства системы. Входящие в статистическую теорию энергетические параметры могут быть связаны как с энергиями взаимодействия атомов, так и с величинами, характеризующими структуру сплава. При этом удается получить результаты, справедливые во всей области изменения степени дальнего порядка и состава. Более того, статистическая теория позволяет исследовать не только дальний, но и ближний порядок, если определить температурную и концентрационную зависимость параметров корреляции в различных координационных сферах.

В рассматриваемой статистической теории упорядочения, как и ранее, используется приближенная модель парного взаимодействия атомов, основанная на предположении, что энтальпию и энтропию образования (смешения) сплава можно представить в виде конфигурационного вклада, зависящего от расположения атомов.

В этом случае конфигурационная свободная энергия смешения сплава по Больцману выражается как:

$$G_K^M = H_K^M - TS_K^M = H_K^M - \mathrm{R}T\ln W_K, \qquad (5.224)$$

где W_K – число различных способов пространственного размещения атомов, необходимых для реализации данного макросостояния. В данном параграфе индексы «*K*» при величинах означают учет только конфигурационных вкладов.

Наиболее простым методом расчета свободной энергии является квазихимический метод, согласно которому учитываются взаимодействия только ближайших соседей. Квазихимический метод дает возможность удовлетворительного объяснения ряда явлений, происходящих в упорядочивающихся сплавах.

Рассмотрим конфигурационную энтальпию бинарного твердого раствора замещения *A*-*B*. Обозначим соответственно через ε_{AA}, ε_{BB} и ε_{AB} энергии взаимодействия (связи) пар атомов *A*-*A*, *B*-*B* и *A*-*B*, а количество пар атомов (или число связей) на один моль раствора – через N_{AA}, N_{BB}, N_{AB}. В этих обозначениях:

$$H_K = N_{AA}\,\varepsilon_{AA} + N_{BB}\,\varepsilon_{BB} + N_{AB}\,\varepsilon_{AB}. \qquad (5.225)$$

Если z – координационное число для первой координационной сферы, то количество атомов сорта *A* и *B*, занятых в указанных парах, вычисляется следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} N_A &= \frac{N_{AB}}{z} + \frac{2N_{AA}}{z}, \\ N_B &= \frac{N_{AB}}{z} + \frac{2N_{BB}}{z}. \end{aligned}\right\}$$

Отсюда N_{AA} и N_{BB} выражаются через N_A, N_B, N_{AB} и z:

$$\left.\begin{aligned} N_{AA} &= \frac{1}{2}(zN_A - N_{AB}), \\ N_{BB} &= \frac{1}{2}(zN_B - N_{AB}). \end{aligned}\right\} \qquad (5.226)$$

Подставляя (5.226) в (5.225), получаем:

$$H_K = \frac{1}{2}N_A z\varepsilon_{AA} + \frac{1}{2}N_B z\varepsilon_{BB} + N_{AB}\left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})\right].$$

Первые два члена этого соотношения представляют энтальпии чистых компонентов *A* и *B* и, следовательно, последний член представляет теплоту смешения раствора:

$$H_K^M = N_{AB}\left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})\right]. \qquad (5.227)$$

Рассмотрим упорядочение в бинарном сплаве *A*-*B*, имеющем одинаковое число *N*/2 узлов первого и второго типа, причем каждый узел данного типа окружен только узлами другого типа. Ограничимся случаем сплавов типа β-латуни с объемноцентрированной кубической решеткой и координационным числом для первой координационной сферы $z = 8$. Корреляцию в сплаве не учитываем.

В указанном приближении число пар соседних разноименных атомов N_{AB} равно произведению вероятности пары *A*-*B* на общее число пар атомов в сплаве $zN/2$. Вероятность пары *A*-*B* складывается из произведения априорных вероятностей (в приближении, не учитывающем корреляцию) $P_A^{(1)} \cdot P_B^{(2)}$ и $P_B^{(1)} \cdot P_A^{(2)}$. Эта вероятность соответствует ситуации, когда разноименные пары образуются из атомов сорта *A*, находящихся на узлах первого типа, и атомов *B*, находящихся на узлах второго типа, а так же из атомов *A*, находящихся на узлах второго типа, и атомов *B*, находящихся на узлах первого типа, т.е. на «чужих» узлах. Таким образом:

$$N_{AB} = zN(P_A^{(1)} \cdot P_B^{(2)} + P_B^{(1)} \cdot P_A^{(2)})/2. \qquad (5.228)$$

Используя выражение априорных вероятностей из (5.209), имеем:

$$N_{AB} = zN\,[2x_A x_B(1 - \alpha + \alpha^2) + \alpha(x^2{}_A + x^2{}_B)]/2, \qquad (5.228а)$$

а для рассматриваемой структуры стехиометрического состава при

$$x_A = x_B = ½ \text{ и } z = 8$$

$$N_{AB} = 2N(1 + \alpha^2), \qquad (5.228б)$$

что позволяет получить для H_K^M в соответствии с формулой (5.227) следующее выражение:

$$H_K^M = 2N(1 + \alpha^2)\cdot\Delta\varepsilon, \qquad (5.229)$$

где $\Delta\varepsilon = [\varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2]$.

Величина W_K в выражении (5.224) есть вероятность состояния, в котором N_A атомов *A* и N_B атомов *B* распределены между «своими» и «чужими» узлами, выражающаяся как произведение вероятностей $W^{(1)}$ и $W^{(2)}$, соответствующих числу способов распределения

заданного числа и типа атомов на узлах первого и второго типа. Так как $W^{(i)} = (N/2)!/\left(N_A^{(i)}!\,N_B^{(i)}!\right)$, получаем следующее выражение для W_K:

$$W_K = W^{(1)}W^{(2)} = \frac{(N/2)!}{N_A^{(1)}!\cdot N_B^{(1)}!}\cdot\frac{(N/2)!}{N_A^{(2)}!\cdot N_B^{(2)}!}. \qquad (5.230)$$

Подставляя в (5.230) выражения (5.206) и (5.209) с учетом:

$$N^{(1)} = N^{(2)} = N/2 \quad \text{и} \quad x_A = x_B = 1/2,$$

и используя приближение Стирлинга, получим:

$$S_K^M = \mathrm{R}\cdot\ln W_K =$$
$$= \mathrm{R}\{\ln 2 - [(1+\alpha)\ln(1+\alpha) + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)]/2\}. \qquad (5.231)$$

В пределе, при $\alpha \to 0$, энтропия смешения S_K^M стремится к значению R·ln2, т.е. энтропии полностью неупорядоченного рассматриваемого нами эквимолярного раствора.

Таким образом, конфигурационная свободная энергия смешения (5.224) в рассматриваемом приближении имеет вид функции T и α:

$$G_K^M = 2N\Delta\varepsilon(1+\alpha^2) -$$
$$-\mathrm{R}T\{\ln 2 - \frac{1}{2}[(1+\alpha)\ln(1+\alpha) + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)]\}. \qquad (5.232)$$

Равновесное значение степени дальнего порядка α можно найти из условия равновесия $\partial G_K^M/\partial\alpha = 0$:

$$4N\Delta\varepsilon\alpha + \frac{\mathrm{R}T}{2}\ln\frac{1+\alpha}{1-\alpha} = 0. \qquad (5.233)$$

Критическая температура перехода T_K определяется из (5.233) как предельная при $\alpha \to 0$. В простейшем приближении можно разложить второй член выражения (5.233) по степеням α и ограничиться лишь членами первого порядка. Тогда получим:

$$\lim_{\alpha\to 0}\left[\ln\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right] \cong 2\alpha, \qquad (5.233а)$$

так как $\ln(1+\alpha) \approx \alpha$, $\ln(1-\alpha) \approx -\alpha$.

В этом случае из (5.233) получаем:

$$T_K = -\frac{4N\Delta\varepsilon}{\mathrm{R}}. \qquad (5.234)$$

Таким образом, в рамках использованной модели получаем, что величина T_K зависит от соотношения между энергиями парного взаимодействия атомов, а дальний порядок может иметь место только в случае $\varepsilon_{AB} < (\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB})/2$, что соответствует наиболее стабильному состоянию, когда атомы одного сорта окружены преимущественно атомами другого сорта. Величина $\Delta\varepsilon$ в этом случае играет роль энергии упорядочения.

Подставляя значение $4N\Delta\varepsilon$ из (5.234) в выражение (5.233), получаем следующий приближенный вид температурной зависимости степени дальнего порядка (рис. 5.45):

$$2\alpha\frac{T_K}{T} = \ln\frac{1+\alpha}{1-\alpha} \quad \text{или} \quad \frac{1+\alpha}{1-\alpha} = \exp\left(2\alpha\frac{T_K}{T}\right). \qquad (5.235)$$

Если разложение выражения (5.233а) провести до кубических членов, то из (5.235) получим температурную зависимость α в виде:

$$2\alpha\frac{T_K}{T} \cong 2\left(\alpha+\frac{\alpha^3}{3}\right)$$

или

$$\alpha^2 = 3\left(\frac{T_K}{T}-1\right), \qquad (5.236)$$

согласующуюся с результатом (5.220) термодинамической теории упорядочения.

Приведенная на рис. 5.45 температурная зависимость α удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для конкретных структур. Дальнейшее улучшение модели заключается в использовании статистических теорий, учитывающих корреляцию в сплавах. Как следует из рис. 5.45, α близка к единице при низких температурах и быстро уменьшается только при $T \to T_K$. Эта особенность типична для явлений, в которых участвуют большие группы атомов, что соответствует принадлежности фазовых переходов при упорядочении к непрерывным превращениям.

Из вида выражения (5.231) следует, что энтропия изменяется непрерывно при переходе через критическую точку T_K, соответствующую в формуле (5.231) переходу от $\alpha < 0$ к $\alpha > 0$ через $\alpha = 0$. Следовательно, теплота перехода равна нулю, и в рассматриваемой структуре превращение порядок–беспорядок является фазовым переходом второго рода. Скачок теплоемкости при этом переходе можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta c_p = c_p\big|_{T<T_K} - c_p\big|_{T>T_K},$$

где индексы $T < T_K$ и $T > T_K$ означают проведение оценки c_p при $\alpha > 0$ и $\alpha = 0$, соответственно.

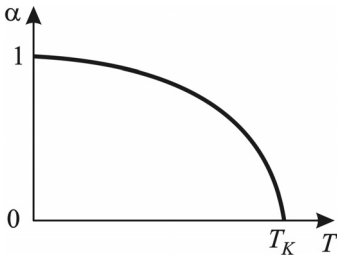


Рис. 5.45. Температурная зависимость степени дальнего порядка α для сплавов со стехиометрией AB и $z = 8$

Используя выражения (5.229), (5.234) и (5.236), получаем:

$$c_p\big|_{T<T_K} = \left(\frac{\partial H_K^M}{\partial T}\right)_P = 2\mathrm{N_A}\Delta\varepsilon\frac{\partial\alpha^2}{\partial T} = \frac{3}{2}\mathrm{N_A}\cdot\mathrm{k}\frac{T_K^2}{T^2}.$$

Учитывая, что при $\alpha = 0$, $\partial\alpha^2/\partial\mathrm{T} = 0$, при $T \to T_K$ получаем:

$$\Delta c_P = \frac{3}{2}\mathrm{N_A}\cdot\mathrm{k} = \frac{3}{2}\mathrm{R},$$

что соответствует конечному скачку конфигурационной теплоемкости при фазовых переходах второго рода.

В рамках тех же предположений можно проиллюстрировать решение задачи упорядочения для сплавов, у которых числа узлов первого и второго типа являются неодинаковыми, например, для сплавов с гранецентрированной кубической решеткой типа AB_3. Считаем, что узлами, предназначенными для атомов A, являются вершины кубических ячеек, а для атомов B – центры их граней. В этом случае узлов первого типа в три раза меньше, чем второго, и их концентрация $\nu = {}^1/_4$. Координационное число для первой координационной сферы $z = 12$, причем каждый узел первого типа окружен двенадцатью соседними узлами второго типа, а узел второго типа среди своих ближайших соседей имеет четыре узла пер-

вого типа и восемь узлов второго типа. Число пар AB в этом случае определяется следующим образом:

$$N_{AB} = 12\frac{N}{4}P_A^{(1)}P_B^{(2)} + 4\frac{3N}{4}P_A^{(2)}P_B^{(1)} + 8\frac{3N}{4}P_A^{(2)}P_B^{(2)} =$$
$$= 3N\,(P_A^{(1)}P_B^{(2)} + P_A^{(2)}P_B^{(1)} + 2P_A^{(2)}P_B^{(2)}).$$

Используя (5.227) с учетом (5.209) получаем для ΔH_K^M :

$$H_K^M = {}^3/_4 N\Delta\varepsilon(3+\alpha^2). \qquad (5.237)$$

Число перестановок атомов на узлах решетки при заданной степени дальнего порядка α в сплавах указанного типа равно:

$$W_K = W^{(1)}W^{(2)} = \frac{(N/4)!}{N_A^{(1)}!\cdot N_B^{(1)}!}\cdot\frac{(3N/4)!}{N_A^{(2)}!\cdot N_B^{(2)}!}.$$

Аналогично тому, как это было сделано при выводе формулы (5.232), можно найти свободную энергию смешения для сплава:

$$G_K^M = H_K^M - \mathrm{k}T\ln W_K,$$

и из условия $\partial G_K^M/\partial\alpha = 0$ получить следующее уравнение для определения равновесных значений степени дальнего порядка в виде:

$$\ln\frac{3(1-\alpha)^2}{(3+\alpha)(3\alpha+1)} = \frac{8\Delta\varepsilon}{\mathrm{k}T}\alpha.$$

Выражаемая этим уравнением температурная зависимость α изображена на рис. 5.46.

Полученное уравнение при достаточно низких температурах кроме тривиального решения $\alpha = 0$ имеет и другие действительные корни, отличные от нуля. Анализ поведения семейства кривых $G_K^M(\alpha)$ для различных температур показывает, что участок кривой *a–b* на рис. 5.46 соответствует возможным равновесным упорядоченным состояниям сплава, участок *b–c* соответствует равновесию упорядоченной и неупорядоченной метастабильной фаз, участок *c–d* соответствует максимуму $\Delta G_K^M(\alpha)$ – неустойчивому состоянию, которое не может существовать с такими значениями α.

Температура перехода T_K и соответствующее ей значение α_K определяются из системы уравнений:

$$\left.\begin{aligned} G_K^M(\alpha_K) &= G_K^M(0), \\ \left.\frac{\partial G_K^M}{\partial \alpha}\right|_{\alpha=\alpha_K} &= 0. \end{aligned}\right\}.$$

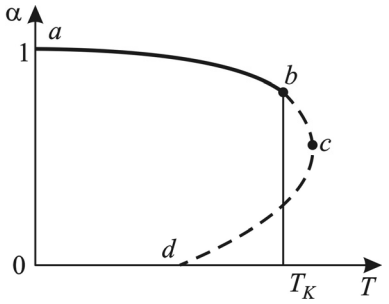


Рис. 5.46. Температурная зависимость степени дальнего порядка α для сплавов со стехиометрией AB_3 при $z = 12$

Численное решение этой системы для сплава $AuCu_3$, имеет вид:

$$T_K = -\frac{0{,}82\Delta\varepsilon}{k} \quad \text{и} \quad \alpha_K = 0{,}46,$$

что качественно согласуется с экспериментальными результатами.

Подставляя полученное значение α_K в (5.237), можно убедиться, что теплота перехода отлична от нуля, а так же рассчитать скачок энтропии. Следовательно, упорядочение в сплаве $AuCu_3$ является фазовым переходом первого рода.

Следует отметить, что статистическая теория упорядочения, не учитывающая корреляцию в сплавах, в некоторых случаях дает даже качественно неправильные результаты. Так, расчет в рамках использованной выше модели для сплавов с гранецентрированной решеткой с равным числом атомов первого и второго типа, например для AuCu, не дает возможности получить фазовый переход первого рода и приводит к результату аналогичному полученному выше для β-латуни.

5.9.4. Квазихимическая трактовка ближнего порядка

Согласно современным представлениям физики твердого тела, основным в упорядочении атомной структуры твердого раствора является стремление к установлению ближнего порядка. Это стремление проявляется при любых температурах независимо от того, устанавливается в кристалле дальний порядок или нет. Более того, это стремление проявляется не только в кристаллическом, но и в жидком состоянии, где возникновение дальнего порядка прин-

ципиально невозможно. Так как силы взаимодействия между атомами быстро убывают с увеличением расстояния между ними, естественно считать, что энергия образования твердого раствора слагается почти целиком из взаимодействия ближайших разноименных соседних атомов, приводящего к образованию областей ближнего порядка уже в жидком расплаве. Размеры этих областей увеличиваются с понижением температуры, особенно после кристаллизации и переходе в твердое состояние. Образование дальнего порядка можно представить себе как когерентное слияние областей ближнего порядка.

В квазихимическом смысле для ближнего порядка характерно больше, чем беспорядочное, число разноименных связей N_{AB}. Для количественного решения проблемы степень ближнего порядка может быть представлена в виде (5.210). Рассчитаем температурную зависимость степени ближнего порядка в рамках статистической теории без учета корреляции для первой координационной сферы ОЦК структуры с равным числом атомов A и B.

Используя выражения (5.210), (5.212) и (5.213) с учетом того, что здесь $z_1 = 8$ и $x_A = x_B = ½$, для конфигурационной теплоты смешения в соответствии с (5.142) имеем:

$$H_K^M = N_{AB} \cdot [\varepsilon_{AB} - {}^1/_2 (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})] = 2N(1 + \sigma) \cdot [\varepsilon_{AB} - {}^1/_2(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})],$$

а W_K в выражении (5.224) или (5.231) можно получить, как число способов реализации конфигурации со степенью ближнего порядка σ, равное числу сочетаний из $zN/2$ возможных пар по разноименным N_{AB} и одноименным N_{AA} и N_{BB} парам:

$$W_K = \frac{(Nz/2)!}{(N_{AB})!(N_{AA} + N_{BB})!}. \qquad (5.238)$$

Подставляя в (5.238) значения N_{AB}, рассчитанные по формуле (5.213) и N_{AA} и N_{BB} из (5.226), определяем значение конфигурационной свободной энергии в соответствии с (5.224):

$$G_K^M = 2N(1+\sigma)\Delta\varepsilon - \mathrm{k}T\ln\frac{(4N)!}{[2N(1+\sigma)]![2N(1-\sigma)]!}. \qquad (5.239)$$

Используя приближение Стирлинга, можно найти равновесное значение степени ближнего порядка σ из условий равновесия:

$$\ln\frac{1+\sigma}{1-\sigma}=-\frac{\Delta\varepsilon}{kT} \quad \text{или} \quad \frac{1+\sigma}{1-\sigma}=\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right). \qquad (5.240)$$

Для того чтобы избежать громоздких вычислений, связанных с использованием факториальной техники, аналогичный результат для рассматриваемой конкретной ситуации можно получить с помощью простейших рассуждений. Предположим, что из общего количества связей $zN/2$ доля связей типа *A-B* составляет $f_{AB}=\frac{N_{AB}}{\frac{1}{2}zN}=\frac{1}{2}(\sigma+1)$. Следовательно, доля связей одноименных атомов равна $1-f_{AB}=\frac{1}{2}(1-\sigma)$.

Предположим, что средняя энергия одноименных связей $(\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB})/2$ больше, чем ε_{AB} для разноименных, т.е. когда $\Delta\varepsilon<0$. Покажем, что в этом случае имеет место ближний порядок. Так называемый фактор Больцмана $\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$ дает вероятность занятости состояния с энергией ε_i. Следовательно, отношение вероятностей занятости состояний W_2/W_1, которое является отношением вероятностей связей разноименных и одинаковых атомов или долей общего количества соответствующих связей f_{ij}/f_{ii}, равно:

$$\frac{W_2}{W_1}=\frac{f_{ij}}{f_{ii}}=\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) \quad \text{или} \quad \frac{1+\sigma}{1-\sigma}=\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right),$$

что полностью совпадает с полученным выражением (5.240).

Анализ (5.240) показывает: если $\Delta\varepsilon<0$, то $\sigma>0$, что указывает на существование ближнего порядка. Если $\Delta\varepsilon>0$, то $\sigma<0$ и это приводит к образованию обособленных группировок атомов (или комплексов), т.е. к образованию ближней сегрегации однородных атомов или ближнего распада твердого раствора. Если размеры областей ближнего порядка увеличиваются, то наступает «дальний распад», когда идет образование двух твердых растворов разных концентраций или в пределе – двух чистых компонентов.

Следует отметить, что сравнение величины и вида температурной зависимости параметров ближнего и дальнего порядков лишено физического смысла, если расчеты в рамках статистической теории проводятся без учета корреляции. Если сравнить, например, значение σ, рассчитанное по формуле (5.210) с использованием N_{AB}, выраженного через степень дальнего порядка α с помощью (5.228б), то для стехиометрического сплава *AB* с ОЦК решеткой получим, что $\sigma = \alpha^2$. Это означает, что при отсутствии дальнего порядка в системе отсутствует и ближний (рис. 5.47).

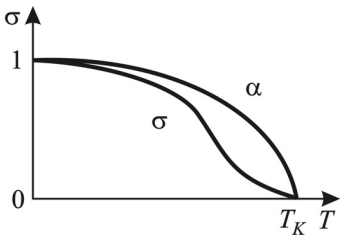


Рис. 5.47. Температурная зависимость степени ближнего σ и дальнего α порядка для сплавов стехиометрического состава AB при $z = 8$ без учета корреляции

Для большинства же реальных систем экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при $\alpha = 0$ степень ближнего порядка не равна нулю и, более того, ближний порядок сохраняется и при $T > T_K$.

5.9.5. Системы с промежуточными фазами

В теории упорядочения были фактически рассмотрены системы с не очень большими отрицательными значениями параметра взаимодействия, т.е. когда $|\Omega| \approx RT$. Упорядоченный твердый раствор имеет ту же кристаллическую структуру, что и чистые компоненты. Но его уже можно рассматривать как прообраз химического соединения, причем допускающего неограниченное отклонение от стехиометрии, поскольку границы области упорядочения достаточно размыты. Вид диаграммы состояния с упорядочением будет примерно такой, как показано на рис. 5.29,*а* – две сигары, соединяющиеся в точке максимума.

Как известно, природа фаз определяется особенностями межмолекулярного взаимодействия, которое, в первую очередь, обусловлено сортами частиц, их образующих. Ведь именно от природы частиц зависит величина и характер сил обменного взаимодействия. Это приводит к формированию вполне определенных химических

связей. Если растворы и фазы различаются родом образующих их частиц (по сортности), то, следовательно, их химические составы (речь идет об истинных составах) качественно различны. Следствием этого является то, что термодинамические характеристики фаз, различающихся родом частиц, описываются разными фундаментальными уравнениями. Это очень важное заключение с необходимостью приводит к выводу о том, что такие растворы даже в пределах одной гомогенной системы должны рассматриваться как самостоятельные фазы.

Различие между зависимостями свойств растворов, имеющих качественно иные химические составы, от параметров состояния должно проявляться если не в виде самих функций, то, по крайней мере, в значениях констант, фигурирующих в уравнениях этих функций и отражающих специфику межчастичного взаимодействия, а, следовательно, и химическую природу сравниваемых растворов. В случае растворов или фаз переменного состава данному качественному составу или, иначе говоря, данному набору частиц по сорту отвечает конечный интервал количественных составов в данной системе, в пределах которого только и существует строго определенный единственный вид зависимости термодинамических и иных свойств от параметров состояния.

Положение о том, что характер зависимости свойств от параметров состояния определяется качественным химическим составом, весьма существенно. А.В. Сторонкин назвал его *принципом качественного своеобразия* определенных химических соединений. Значение принципа заключается в том, что его использование позволяет четко определить принадлежность растворов на основе определенных химических соединений к самостоятельным фазам, а это, в свою очередь, позволяет более строго использовать метод графической термодинамики при установлении общего характера фазового равновесия в системе с наличием промежуточных фаз.

Очевидно, образование промежуточных твердых фаз в двухкомпонентной системе так же должно внести самостоятельный элемент в диаграмму состояния. Как правило, промежуточные твердые фазы формируются на основе определенных химических соединений, которые могут плавиться конгруэнтно (без разложения) или распадаться в результате перитектического превращения. Обсуждение характера концентрационной зависимости изобарно-

изотермического потенциала промежуточных фаз следует вести в соответствии со строго термодинамически обоснованным понятием фазы. При этом требуется уточнение принадлежности растворов на основе существующих в системе определенных химических соединений к одной или разным фазам.

Итак, если в системе образуется устойчивое недиссоциирующее химическое соединение A_mB_n то очевидно, что растворы, образованные путем добавления компонента A к A_mB_n и B к A_mB_n следует относить к различным фазам независимо от агрегатного состояния системы. В данном пункте приходим к важному выводу о том, что в результате взаимодействия между компонентами A и B образовалось химическое соединение A_mB_n, отличающееся собственной (как правило, совершенно иной в сравнении с A и B) кристаллической структурой, если речь идет о твердом состоянии, и собственной особой структурой ближнего порядка, если речь идет о жидком состоянии, а так же собственным характером химической связи. На основании этого устойчивое химическое соединение в двухкомпонентной системе следует рассматривать как самостоятельный компонент, расчленяющий данную систему на отдельные подсистемы.

Заметим, что на этом выводе базируется дальнейшее рассмотрение фазовых соотношений в системах с промежуточными фазами на основе определенных химических соединений. Замечательно, что к этому заключению пришел Д.И. Менделеев, рассматривавший возможность образования химических соединений в растворах. Он подчеркивал, что «растворы разбиты, расчленены определенными соединениями, если среди растворов они находятся».

В свете изложенного рассмотрим жидкий раствор, в котором образуется недиссоциирующее соединение A_mB_n. Так как согласно принятому положению это соединение рассматривается как компонент при каждой данной температуре, оно характеризуется самостоятельным значением изобарно-изотермического потенциала. Растворы A-A_mB_n и A_mB_n-B, следовательно, являются самостоятельными фазами. На этом основании общий характер изменения изобарно-изотермического потенциала от брутто-состава жидкого раствора определится уже w-образной кривой с угловой точкой (рис. 5.48).

Таким образом, каждая частная система, имея свою жидкую фазу, характеризуется собственной кривой зависимости $G_m(x)$, которая в соответствии с установленными выше закономерностями всюду обращена выпуклостью к оси составов. При этом очевидно, что отпадает вопрос о возможности проведения общей касательной к двум указанным кривым, поскольку они принадлежат, по существу, разным системам, и только для наглядности и характеристики системы A–B в целом изменение изобарно-изотермического потенциала дано в функции брутто-состава, т.е. в зависимости от молярной доли компонента B.

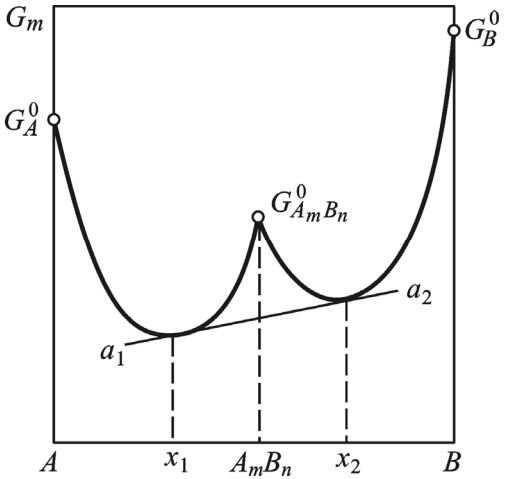


Рис. 5.48. Концентрационная зависимость изобарно-изотермического потенциала в системе с устойчивым недиссоциированным соединением A_mB_n в жидкой фазе

Даже незначительная диссоциация соединения A_mB_n в корне изменяет положение дел. Качественный молекулярный состав слева от ординаты соединения перестает в принципе отличаться от состава справа от нее, и в итоге будем иметь одну жидкую фазу, концентрационная зависимость изобарно-изотермического потенциала которой должна описываться кривой, показанной на рис. 5.24. При этом нет нужды обсуждать вопрос о возможности проведения общей касательной к кривым, представленным на рис. 5.48. Очевидно, что нет необходимости специально обсуждать вопрос о правомерности перенесения указанных рассуждений на твердое состояние, поскольку принципиальной разницы между жидкими и твердыми растворами нет.

Опираясь на изложенные общие положения, касающиеся систем с недиссоциирующими соединениями, а так же растворов на их основе, можно перейти к конкретному рассмотрению двух принци-

пиально различающихся типов диаграмм состояния с химическими соединениями. Различие заключается в том, что в одном случае соединения устойчивы вплоть до температуры плавления и переходят в жидкую фазу того же состава, т. е. плавятся *конгруэнтно*, а в другом случае соединения принимают участие в трехфазном перитектическом превращении в качестве промежуточной фазы, т. е. плавятся *инконгруэнтно*.

Конгруэнтно плавящиеся соединения при условии отсутствия диссоциации в твердом и жидком состоянии разделяют двойную систему $A–B$ на соответствующее число подсистем, в пределах которых фазовое равновесие может быть представлено одним из видов простых диаграмм состояния. На рис. 5.49 представлена диаграмма состояния системы с устойчивым конгруэнтно плавящимся соединением A_mB_n, которое при взаимодействии с компонентами A и B образует частные системы. Картина усложняется за счет возможного расслаивания в жидкой фазе частной системы, а так же за счет полиморфизма как у компонентов A и B, так и у соединения A_mB_n.

Устойчивость соединения A_mB_n в твердом и жидком состоянии подчеркнута сингулярным характером максимума в точке плавления, соответствующей стехиометрическому составу, где сходятся ветви кривых ликвидуса и солидуса граничных частных систем.

В полном соответствии с изложенным относительно формирования диаграмм состояния частных систем типа $A–A_mB_n$ и $A_mB_n–B$ из рис. 5.49 следует заключить, что образующиеся на основе соединения A_mB_n твердые растворы компонентов A и B суть различные фазы, а не одна γ-фаза, как это часто изображают в различных руководствах по фазовым равновесиям. Естественно, что эти растворы сформированы на базе одной кристаллической решетки соединения A_mB_n и, следовательно, являются изоморфными. Известно немало примеров, когда в системах эвтектического типа твердые растворы на основе компонентов имеют однотипные кристаллические структуры (например, система медь–серебро), однако совершенно очевидно, что их следует считать различными фазами. В данном случае, если последовательно использовать принцип качественного своеобразия химических соединений, приходим к выводу, что область гомогенности на основе устойчивого соединения слагается из двух областей, отвечающих двум хотя и изоморфным,

но все же различным фазам, разграниченным друг относительно друга ординатой химического соединения.

Если соединение A_mB_n частично диссоциировано в жидкой фазе, то кривая ликвидуса в точке максимума несколько сглажена, причем степень диссоциации находится в прямой связи с радиусом кривизны ликвидуса. При этом соединение A_mB_n уже не делит жидкий раствор на две различные фазы в рамках единой гомогенной системы и в результате имеется только одна жидкая фаза во всей системе *A–B*. Это следует учитывать при соответствующих построениях с помощью метода графической термодинамики. В случае диссоциации соединения A_mB_n не только в жидком, но и в твердом состоянии сглаженный максимум проявляется так же и на кривой солидуса, причем так же, как и в случае жидкого состояния, величина радиуса кривизны характеризует степень диссоциации соединения. Следует при этом иметь в виду, что в случае существенной диссоциации соединения максимум на диаграмме состояния может быть сдвинут относительно стехиометрического соотношения компонентов. Вполне очевидно, что на основе частично диссоциированного в твердом состоянии соединения формируется только одна, а не две фазы, как в случае соединения недиссоциированного. На рис. 5.50 показаны виды максимумов на кривых ликвидуса и солидуса, характеризующие различные варианты сочетания этих кривых в случае наличия или отсутствия диссоциации соединения A_mB_n в твердом и жидком состоянии. Однако независимо от вида максимума общий характер

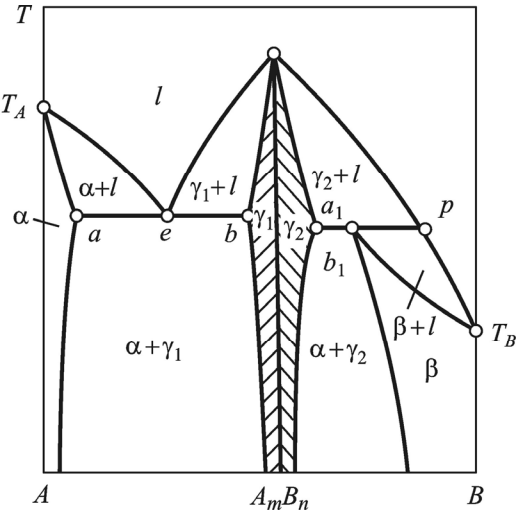


Рис. 5.49. Диаграмма состояния системы сплавов *A–B* с конгруэнтно плавящимся (недиссоциирующим) соединением A_mB_n

фазового равновесия в системе с промежуточной фазой определяется характером ее взаимодействия с компонентами в твердом и жидком состоянии, а следовательно, и видом возникающих трехфазных равновесий.

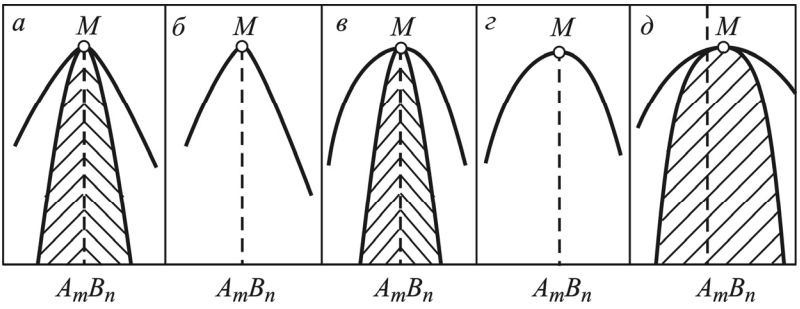


Рис. 5.50. Виды максимумов на кривых ликвидуса и солидуса при наличии в системе A–B соединения A_mB_n в зависимости от его термической устойчивости в твердом и жидком состояниях

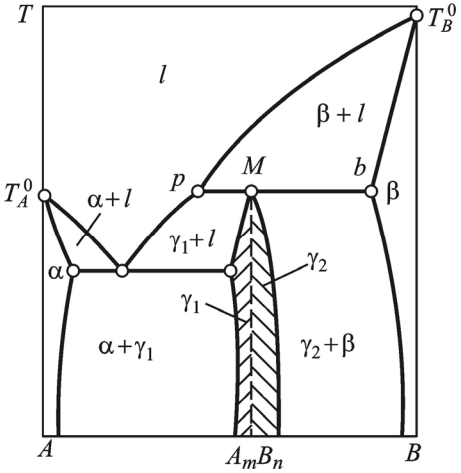


Рис. 5.51. Диаграмма состояния с инконгруэнтно (без разложения) плавящимся химическим соединением A_mB_n

В случае образования химического соединения по перитектической реакции общий принцип обоснования фазовых соотношений в окрестности перитектической горизонтали ничем не отличается от простой перитектической системы, рассмотренной ранее.

Учитывая наличие твердого раствора на основе компонента A и соответствующего двухфазного равновесия $\alpha \leftrightarrow L$, возникает проблема сочетания последнего со стабилизирующимся при охлаждении ниже температуры перитектической горизонтали двухфазным равновесием с участием фазы на

основе соединения A_mB_n. Возникающие при этом трехфазные равновесия могут быть различными.

На рис. 5.51 показана одна из возможных диаграмм состояния с инконгруэнтно плавящимся соединением A_mB_n. Рассматривая возможность обоснования такой диаграммы при помощи кривых зависимости изобарно-изотермического потенциала от концентрации, необходимо иметь в виду, что на основе соединения образуется либо одна, либо две фазы, а следовательно, и при графических построениях следует использовать соответствующее числу фаз количество кривых $G_m(x)$. Иными словами, при термодинамическом обосновании систем, типа показанной на рис. 5.51, следует учитывать принцип качественного своеобразия определенных химических соединений.

Заметим, что формирование в процессе перитектического превращения устойчивого соединения A_mB_n стехиометрического состава дает основание считать, что ниже перитектической горизонтали это соединение играет роль компонента со всеми вытекающими отсюда последствиями. В частности, при температуре перитектики равновесие фаз может быть обосновано путем проведения общей касательной через точку, отвечающую значению изобарно-изотермического потенциала соединения A_mB_n, к кривым концентрационной зависимости его для жидкой фазы L и твердой фазы β так, как это показано на рис. 5.52. Далее, проецируя составы, отвечающие точкам касания, к

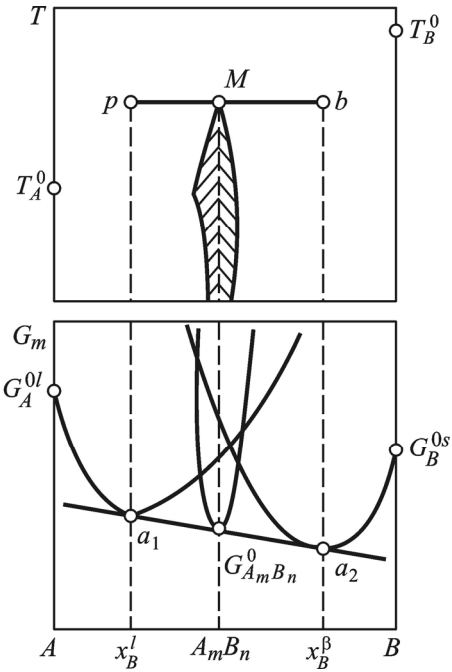


Рис. 5.52. Обоснование трехфазного перитектического равновесия с инконгруэнтно плавящимся соединением A_mB_n

температуре T_p на диаграмме состояния, получим фиксированные положения фаз, находящихся при этой температуре в равновесии совместно с соединением A_mB_n.

Рассмотренный на рис. 5.52 вариант образования определенного соединения непосредственно в процессе перитектической реакции характерен именно для данного соотношения между температурами плавления компонентов и трехфазного равновесия. Естественно, что это соотношение может быть и иным, однако в принципе ход рассуждений будет точно таким же.

Контрольные вопросы

1. Что такое термодинамические системы? Дайте их определение, а так же поясните понятия «состояние», «параметр», «процесс».
2. Что можно вложить в основное термодинамическое понятие «термодинамическое равновесие»?
3. Покажите преимущества и ограничения термодинамического метода.
4. Что такое «моль вещества»?
5. Внутренняя энергия. Дайте определение и покажите условность отсчета внутренней энергии.
6. Дайте определение и приведите примеры *функций состояния*.
10. Сформулируйте первый закон термодинамики в дифференциальной форме.
11. Напишите уравнение состояния идеальных газов.
12. Дайте определение энтальпии. Напишите ее полный дифференциал.
13. Дайте определение энтропии как приведенной теплоты (по Клаузиусу).
14. Сформулируйте третье начало термодинамики – тепловую теорему Нернста.
15. Что происходит с энтропией при самопроизвольных, необратимых процессах в изолированной системе?
16. Сформулируйте второй закон термодинамики, используя понятие энтропии.
17. Дайте определение и напишите полный дифференциал потенциала Гиббса.
18. Что понимается под характеристическими функциями?

19. Укажите экстремальные свойства термодинамических потенциалов.

20. Химический потенциал. Дайте его определение и раскройте физический смысл.

21. Какова связь химического потенциала и потенциала Гиббса?

22. Напишите фундаментальные уравнения Гиббса.

23. Каков общий вид зависимости теплоемкости от температуры?

24. Каков принципиально вид зависимости энтропии от температуры?

25. Каков принципиально вид зависимости энтальпии от температуры?

26. Каков принципиально вид зависимости изобарно-изотермического потенциала от температуры?

27. Каков вид зависимости энтропии газов от давления?

28. Как зависит энтропия конденсированных тел от давления?

29. Как зависит энтальпия веществ от давления?

30. Каков вид зависимости потенциала Гиббса газов от давления?

31. Каков вид зависимости потенциала Гиббса конденсированных тел от давления?

32. Дайте определение понятию «фаза».

33. В чем разница понятий «индивидуальное вещество» и «компонент системы»?

34. Сформулируйте теоретические признаки фазового равновесия в однокомпонентной системе.

35. Нарисуйте графическое отображение двухфазного равновесия в координатах $\{p,T\}$.

36. Может ли фаза вещества существовать за пределами области ее термодинамической устойчивости?

37. При подводе тепла в теле происходит фазовый переход 1-го рода. Как при этом изменяется: энтальпия H; потенциал Гиббса G.

38. При подводе тепла в теле происходит фазовый переход 1-го рода. Как при этом изменяется: температура T? энтропия S?

39. Нарисуйте графическое отображение трехфазного равновесия в координатах $\{p,T\}$.

40. Как зависит от давления температура плавления? Напишите уравнение Клаузиуса – Клапейрона.

41. Как зависит температура кипения от давления?

42. Сформулируйте «правило фаз» Гиббса.

43. Дайте развернутое определение процесса фазового превращения.

44. Что является термодинамическим стимулом и движущей силой фазового превращения? Дайте различные варианты аналитического и графического представления движущей силы.

45. Сформулируйте условия и критерии стабильности образующихся в процессе фазового превращения фаз.

46. Что вкладывается в понятие «раствор»? Можно ли раствор считать фазой? Какая принципиально новая термодинамическая переменная появляется при описании растворов?

47. Что вкладывается в понятия «твердый раствор замещения», «твердый раствор внедрения», «твердый раствор вычитания»?

48. Что вкладывается в понятие «моль раствора»?

49. Что понимается под «парциальной молярной величиной»? Как она обозначается алгебраически?

50. Как связаны между собой парциальные и интегральные молярные величины?

51. Поясните, почему в идеальном растворе парциальные энтропии веществ зависят от концентрации.

52. Сформулируйте эмпирическое правило Юм–Розери.

53. Что вкладывается в понятие "избыточные термодинамические функции"?

54. Дайте определение понятиям "активность" и "коэффициент активности".

55. Как изменяется давление пара над раствором при изменении концентраци?

56. Напишите уравнение Гиббса–Дюгема.

57. Дайте понятие о решеточной модели растворов.

58. В чем сущность квазихимического подхода в теории растворов?

59. В чем различие понятий дальнего и ближнего порядка?

60. Какие избыточные функции регулярных растворов отличны от нуля и почему?

61. Какая избыточная функция регулярных растворов равна нулю и почему?

62. Дайте определение, что такое *параметр взаимодействия*.

63. Какова взаимосвязь энтальпии смешения и параметра взаимодействия в модели регулярных растворов?

64. Как рассчитать коэффициент активности, если известен параметр взаимодействия?

65. Сформулируйте законы Рауля и Генри.

66. С чем связаны положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля?

67. Дайте математическую формулировку термодинамических законов равновесия в неидеальных системах.

68. Каков физический смысл общей касательной у кривых концентрационной зависимости молярных потенциалов Гиббса растворов, образующих разные фазы?

69. Нарисуйте диаграмму состояния неидеальной системы с неограниченной растворимостью и с положительным отклонением от закона Рауля.

70. Нарисуйте диаграмму состояния неидеальной системы с неограниченной растворимостью и с отрицательным отклонением от закона Рауля.

71. В чем физические причины распада твердых растворов? Какой знак для этого должен быть у параметра взаимодействия?

72. Нарисуйте диаграмму состояния с куполом расслоения.

73. Какой тип распада раствора называется спинодальным? Нарисуйте график зависимости свободной энергии $G_m(x)$ для твердого раствора, подверженного распаду. Покажите область спинодального распада.

74. Нарисуйте график зависимости свободной энергии $G_m(x)$ для твердого раствора, подверженного распаду. Покажите область активационного распада.

75. Что такое критические зародыши.

76. Обоснуйте вид диаграммы состояния эвтектического типа при помощи кривых концентрационной зависимости потенциала Гиббса.

77. Обоснуйте вид диаграммы состояния перитектического типа при помощи кривых концентрационной зависимости потенциала Гиббса.

78. Каким процессом лимитируется коагуляция выделений во время распада?

79. Охарактеризовать структурную морфологию продуктов мартенситного превращения.

80. Указать термодинамические стимулы мартенситного превращения.

81. В чем заключается эффект упорядочения?

82. Опишите физические причины упорядочения твердых растворов в системах с отрицательным отклонением от идеальности.

83. Нарисуйте варианты упорядоченных кристаллических структур сплавов со стехиометрией AB ($z = 8$ и $z = 12$) и A_3B ($z = 12$).

84. Проанализируйте физический смысл и дайте аналитическое определение степени дальнего и ближнего порядка.

85. Обсудите эффекты корреляции для вероятностей замещения атомами различного сорта узлов разного типа для разных координационных сфер. Что такое параметр корреляции?

86. Каковы принципы построения термодинамической теории упорядочения? Как построить термодинамическую теорию фазовых переходов порядок–беспорядок *i* рода?

87. Сформулируйте принципы расчета конфигурационных вкладов в свободную энергию упорядоченных систем.

88. Рассчитайте температурную зависимость степени дальнего порядка в статистической модели для стехиометрического сплава AB с $z = 12$. Какого рода фазовый переход порядок–беспорядок в этой системе?

Список использованной литературы

1. Дж.В. Гиббс. Термодинамические работы. /Под ред. В.К. Семенченко/ Пер. с англ. – М.-Л.: Гостехиздат, 1950. – 493 с.
2. Планк М. Термодинамика. / Пер с нем. А.Н. Фрумкина. – М.: Госиздат, 1925. – 312 с.
3. Guggenheim E.A. Modern Thermodynamics by the Methods of Willard Gibbs. – London: Methuen&Co Ltd, 1933. – 188 с.
4. Вагнер Р. Термодинамика сплавов. / Пер. с англ. Д.Г. Спектора. – М.: ГНТИ, 1957. – 179 с.
5. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. – М.: ГИФМЛ, 1958. – 388 с.
6. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. /Пер. с англ./ Под ред В.А. Михайлова. – Новосиб.: Наука, 1961. – 510 с.
7. Лесник А.Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов. – М.: ГИФМЛ, 1962.
8. Burke J. The Kinetics of Phase Transformations in Metals // Pergamon Press Ltd., 1965. – 98 с.
9. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1968. – 314 с.
10. Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений. – М.: Металлургия, 1969. – 263 с.
11. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. – 384 с.
12. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. – М.: Наука, 1977. – 255 с.
13. Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. / Пер. с англ. О.А. Алексеева, В.С. Хабарова. – М.: Атомиздат, 1978. – 280 с.
14. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. / Пер. с англ. А.Я. Беленького, Д.Е. Темкина. – М.: Мир, 1978. – 806 с.
15. Глазов В.М. Основы физической химии. – М.: Высш. школа, 1981. – 456 с.
16. Смирнов Е.А. Термодинамика сплавов. – М.: МИФИ, 1985. – 72 с.
17. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. МГУ, 1986. – 264 с.
18. Жданов Г.С., Хунджуа А.Г. Лекции по физике твердого тела. – М.: МГУ, 1988. – 231 с.
19. Глазов В.М., Павлова Л.М. Физическая химия и фазовые равновесия. – М.: Металлургия, 1988. – 560 с.
20. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Том V. Статистическая физика. – 4 е изд., испр. – М.: Наука, 1995. – 567 с.

21. Смирнов Е.А. Термодинамика фазовых превращений в металлах и сплавах. – М.: МИФИ, 1998. – 84 с.

22. Нечаев В.В., Елманов Г.Н. Термодинамические расчеты металлургических процессов. – М.: МИФИ, 2001. – 67 с.

23. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. / Пер. с англ. Ю.А. Данилова, В.В. Белого /Под ред. Е.П. Агеева. – М.: Мир, 2002. – 462 с.

24. Нечаев В.В. Основы прикладной термодинамики. Фазовые равновесия. – М.: МИФИ, 2002. – 124 с.

25. Нечаев В.В., Смирнов Е.А. Физическая химия сплавов. – М: МИФИ, 2006. – 228 с.

Глава 6. ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Введение

Диаграммы фазового равновесия, или диаграммы состояния (состояний) сплавов в графической форме показывают фазовый состав сплавов в зависимости от температуры, давления и концентрации. Диаграммы фазового равновесия, как правило, показывают устойчивые состояния, т.е. состояния, которые при данных условиях обладают минимумом свободной энергии. Диаграммы фазового равновесия служат рабочим инструментом для материаловедов при определении направленности процессов, связанных с фазовыми превращениями, выборе режимов термической обработки материалов, оптимальных составов сплавов с заданными свойствами и т.д. Определяя роль диаграммы состояния, известный русский ученый Н.С. Курнаков отмечал, что все детали процесса химического взаимодействия, например, появление новых фаз и определенных соединений, образование жидких и твердых растворов, находят точное и определенное отражение в том геометрическом комплексе поверхностей, линий и точек, который образует химическую диаграмму.

В соответствии с выбором температуры, давления и концентрации как основных параметров состояния системы, свободная энергия (потенциал) Гиббса оказывается основной термодинамической функцией, ее характеризующей (см. п. 5.2).

Графическое толкование изменения характеристических термодинамических функций в зависимости от параметров состояния и установление на этой основе закономерных графических соотношений между ними лежит в основе учения о диаграммах фазового равновесия. Таким образом, диаграммой фазового равновесия, или диаграммой состояния, называется графическое изображение соотношений между параметрами состояния. Каждая точка на диаграмме состояния, именуемая *фигуративной точкой*, определяет численные значения параметров, характеризующих данное состояние системы.

Определения системы, компонентов, фазы, числа степеней свободы, структуры сплавов, структурных составляющих и правила фаз приведены в пп. 5.4.1 и 5.4.4.

6.1. Однокомпонентные диаграммы фазового равновесия, их построение и использование в науке и технике

Наиболее часто в гетерогенной системе известны или считаются заданными как основные параметры состояния температура T, давление p и количества компонентов $\boldsymbol{n}$. В таких системах экстремальными свойствами обладает потенциал Гиббса G (см. п. 5.2.2), ранее также называемый «изобарно-изотермическим потенциалом». Поэтому в качестве основной термодинамической функции, характеризующей фазовые состояния систем, естественно использовать именно потенциал (энергию) Гиббса.

В расчете на один моль потенциал Гиббса будет функцией только двух параметров состояния: температуры и давления:

$$G = f(T, p). \qquad (6.1).$$

и состояние системы будет описываться трехмерной G–p–T диаграммой.

В однокомпонентной системе двухфазное равновесие (например, в точке плавления), выполняется (см. п. 5.4.5) при условии равенства молярных потенциалов в разных фазах:

$$G^S = G^L. \qquad (6.2)$$

На основании (6.1) получим:

$$G^L = \varphi_L(T, p); \qquad G^S = \varphi_S(T, p). \qquad (6.3)$$

Объединяя уравнения (6.3) с учетом выражения (6.2), найдем:

$$F(T, p) = 0. \qquad (6.4)$$

Уравнение (6.4) представляет цилиндрическую поверхность, на которой лежит кривая a_1–a_2 пересечения поверхностей G^S и G^L (рис. 6.1,*а*). При пересечении с плоскостью T–p эта поверхность образует линию a'_1–a'_2, положение которой в системе координат G–T–p определяется как:

$$F(T, p) = 0; \;\; G = 0. \qquad (6.5)$$

Положение той же линии в координатах T–p можно представить уравнением:

$$p = f(T). \tag{6.6}$$

Следовательно, линия a'_1–a'_2 является одновременно графическим изображением уравнения (6.6) и проекцией линии пересечения поверхностей G^S и G^L на плоскость p–T.

Для трех фаз однокомпонентной системы получаем (см. рис. 6.1,*б*) пересечение трех поверхностей для изобарных потенциалов соответственно жидкой, твердой и паровой фаз, следы которого проектируются на плоскость p–T.

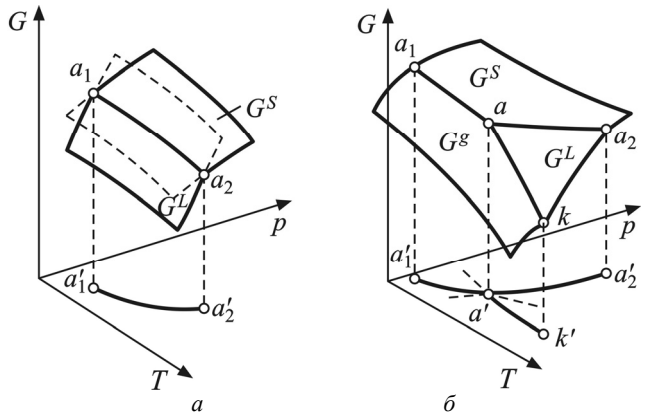


Рис. 6.1. Поверхность потенциала Гиббса однокомпонентной системы при равновесии твердой и жидкой фаз (*а*) и при возможных моновариантных равновесиях в однокомпонентной системе и трехфазном нонвариантном равновесии (*б*)

Таким образом, фазовая диаграмма передает связь между параметрами состояния (температурой и давлением) при одновременной связи их с изменением функции состояния, характеризующей фазы, образующие систему и их взаимные переходы. Областям существования фаз L, g и S на диаграмме, т. е. однофазным областям, отвечают соответствующие поверхности на диаграмме изобарно-изотермического потенциала (рис. 6.1,*б*), линиям совместного существования попарно твердой и паровой gS, жидкой и паровой Lg, жидкой и твердой фаз LS отвечают линии пересечения поверхностей G^S и G^g, G^L и G^g, G^L и G^S соответственно. Точке совместного

существования трех фаз L, S и g (иначе тройной точке) отвечает общая точка трех поверхностей G^S, G^L и G^g на рис. 6.1,*б*, для которой:

$$G^S = G^L = G^g. \qquad (6.7)$$

Если теперь представить отдельно результат указанного построения (рис. 6.2), то полученная диаграмма, которую собственно и называют диаграммой фазового равновесия, будет характеризовать фазовые взаимоотношения в однокомпонентной системе при различных значениях параметров состояния.

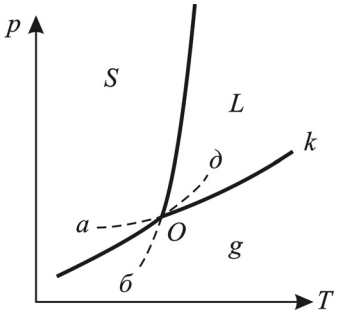


Рис. 6.2. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

Рассмотрим более подробно зависимость изобарно-изотермического потенциала от двух параметров состояния (приняв остальные постоянными) при переходе от пространственной диаграммы к плоской фазовой диаграмме в координатах p–T.

Выше (см. пп. 5.4.2, 5.4.5) было доказано, что графики зависимостей $G^L = \varphi_L(T, p)$ и $G^S = \varphi_S(T, p)$ в момент плавления должны пересекаться (рис. 6.3):

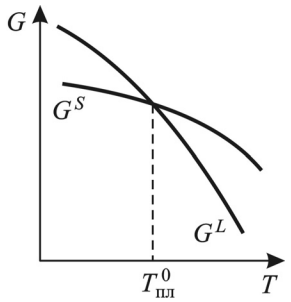


Рис. 6.3. Относительное расположение кривых температурной зависимости потенциала Гиббса твердой и жидкой фаз для однокомпонентной системы

Проиллюстрируем фиксирование температур двух- и трехфазного равновесий с помощью кривых температурной зависимости потенциала Гиббса. На рис. 6.4,*а* приведена диаграмма однокомпонентной системы. В соответствии с условием равновесия в тройной точке, описываемой выражением (6.7) при учете относительной стабильности фаз в конкретных температурных диапазонах для давления p^*, отвечающего равновесному давлению сосуществования трех фаз, получим картину, показанную на рис. 6.4,*б*. Для давлений p_{I} и p_{II} соответственно ниже и выше p^* относительное расположение кривых тем-

пературной зависимости потенциала Гиббса фаз *S*, *L* и *g* показано на рис. 6.4,*в* и 6.4,*г*.

Согласно условиям моновариантных равновесий $S \leftrightarrows g$; $S \leftrightarrows L$ и $L \leftrightarrows g$, кривые изобарно-изотермического потенциала пересекаются одна с другой при температурах, отвечающих температурам фазовых переходов при давлениях p_I и p_{II} соответственно. Такая картина вытекает из рассмотрения трехмерной зависимости изобарно-изотермического потенциала от параметров состояния и подчеркивает органическую взаимосвязь диаграммы состояния с диаграммой изобарно-изотермического потенциала. Целесообразно более подробно остановиться на однокомпонентных *p–T* диаграммах, поскольку они имеют существенное прикладное значение.

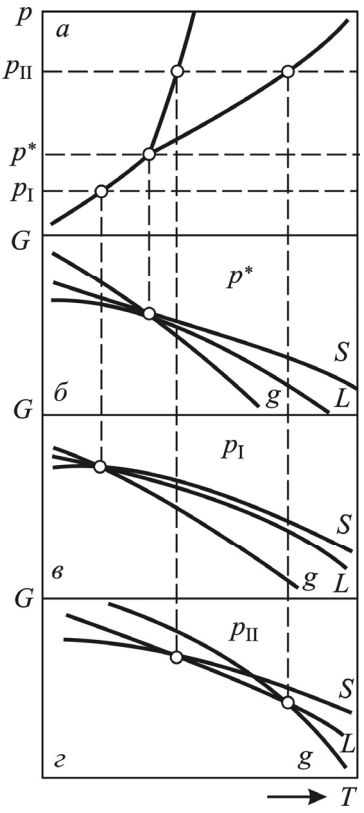


Рис. 6.4. Определение фиксированного положения температур двух- и трехфазного равновесий в однокомпонентной системе: *а* – диаграмма однокомпонентной системы; *б*, *в* и *г* – относительное расположение кривых температурной зависимости потенциала Гиббса для различных фиксированных значений давления

Для *p–T* диаграммы (см. рис. 6.2) характерно наличие:

- трех областей существования одной фазы *S*, *g*, *L*;
- линий сосуществования двух фаз *S–L*, *L–g*, *S–g*;
- тройной точки *O* сосуществования трех фаз *S–L–g*;
- критической точки *k*.

Применим правило фаз Гиббса (С = К – Ф + 2; см. п. 5.4.4) к нашей диаграмме. Для любой из областей *S*, *g*, *L* имеем для числа степеней свободы: С = 1 – 1 + 2 = 2. Т.е. можно изменять значения *p* и *T* и оставаться в той же области существования одной фазы.

Рассмотрим линии *S–L*, *L–g* или *S–g*. Для них С = 1– 2 + 2 = 1, т.е. можно изменять или только *p,* или только *T*. Один параметр всегда зависим от другого. Это моновариантное двухфазное равновесие.

В тройной точке *O* имеем: С = 1 – 3 + 2 = 0. Т.е. нельзя сохранить 3 фазы, изменяя даже один какой-либо параметр. *Это нонвариантное (безвариантное) равновесие*.

С повышением температуры отличие мольных объемов жидкости и пара убывает с ростом давления. Критическая точка *K* соответствует таким температуре и давлению, при которых мольные объемы жидкости и пара, находящиеся в равновесии, становятся одинаковыми. Критическая температура $T_{\text{кр}}$, критическое давление $p_{\text{кр}}$, критический объем $V_{\text{кр}}$ являются фундаментальными физическими константами вещества.

Моновариантные (число степеней свободы равно 1) двухфазные равновесия *S–g* (сублимация), *S–L* (плавление), *L–g* (испарение) чистого компонента представлены линиями сублимации *Sg*, плавления *SL*, испарения *Lg*. Они описываются (см. п. 5.4.3) уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S_{\text{фп}}}{\Delta V_{\text{фп}}}; \tag{6.8}$$

или, поскольку при фазовом переходе I рода температура постоянна и $\Delta H_{\text{фп}} = T\Delta S_{\text{фп}}$:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T\Delta V_{\text{фп}}}. \tag{6.9}$$

Наклон двухфазных линий *Sg*, *SL* и *Lg*, т.е. знак и величина производной в выражениях (6.8) и (6.9) определяется соотношением объемов равновесных фаз, поскольку энтропии и теплоты сублимации (ΔS^{Sg}, ΔH^{Sg}), плавления (ΔS^{SL}, ΔH^{SL}) и испарения (ΔS^{Lg}, ΔH^{Lg}) положительны.

Линия сублимации (или возгонки) *Sg* имеет положительный наклон $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} > 0$, так как мольный объем пара всегда значительно превосходит мольный объем твердой фазы. Линия сублимации заканчивается в нонвариантной тройной точке *O*.

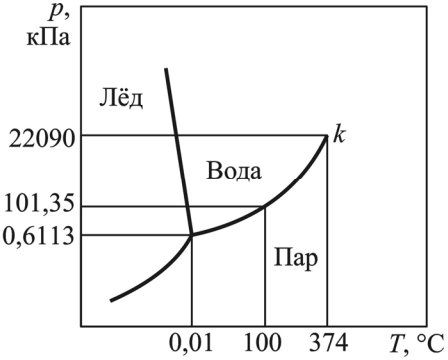


Рис. 6.5. Диаграмма *p*-*T* для воды

Линия испарения *Lg* начинается в нонвариантной точке *O* и заканчивается в критической точке *K*, где фазы *L* и *g* оказываются идентичными. Наклон линии *Lg* также положителен, поскольку $\Delta H^{Lg} > 0$ и $\Delta V^{Lg} > 0$.

Мольную теплоту сублимации ΔH^{Sg} можно представить как сумму теплот плавления ΔH^{SL} и испарения ΔH^{Lg}. Изменения объемов при испарении и сублимации примерно одинаковы. Таким образом, наклон линии сублимации всегда больше, чем наклон линии испарения:

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)^{Sg} > \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)^{Lg}, \qquad (6.10)$$

т.е. при сопоставимых температурах кривые возгонки идут круче, чем кривые испарения.

Линия плавления *SL* начинается в нонвариантной точке *O*. Так как всегда имеется различие свойств (по крайней мере, в свойстве симметрии) твердой и жидкой фаз, то критическая точка кривой плавления *SL* не существует. В соответствии с уравнением (6.8) линии *SL* описывают зависимость температуры плавления от давления. Перевод вещества из твердого в жидкое состояние требует потребления теплоты: $\Delta H^{SL} > 0$ и энтропия тела возрастает: $\Delta S^{SL} > 0$. Поэтому характер зависимости температуры плавления от давления определяется соотношением мольных объемов $\Delta V^{SL} = V^L - V^S$. Для подавляющего большинства веществ такой переход сопровождается увеличением объема $\Delta V^{SL} > 0$. Поэтому $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} > 0$, и с увеличением давления температура плавления таких веществ повышается.

В некоторых случаях (вода, германий, кремний, галлий, висмут) мольный объем жидкой фазы меньше, чем твердой: $\Delta V^{SL} = V^L -$

$-V^S < 0$. В соответствии с уравнением (5.9) $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} < 0$, и с повышением давления температура плавления этих веществ уменьшается. На рис. 6.5 приведена *p–T* диаграмма для воды.

Поскольку изменение объема при превращении конденсированных фаз существенно меньше, чем при сублимации или испарении, то угловой коэффициент линий *Sg* и *Lg*:

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)^{SL} \geq \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)^{Sg} > \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)^{Lg}. \qquad (6.11)$$

Моновариантные линии двухфазного равновесия *SL*, *Sg* и *Lg* пересекаются в тройной точке, где в равновесии существуют три фазы: *S* + *L* + *g*.

Продолжения моновариантных кривых за тройную точку соответствуют метастабильным равновесиям и показаны на рис. 6.2 пунктиром. Линия *aO* определяет давление пара над переохлажденной жидкостью, линия *Од* – давление пара над перегретой твердой фазой, линия *Об* соответствует переохлажденной смеси жидкость + твердая фаза. Изобарно-изотермический потенциал таких систем больше равновесного значения, что приводит к самостоятельному исчезновению метастабильной фазы. Например, давление пара над переохлажденной жидкостью больше давления пара над твердой фазой, поэтому превращение жидкости в твердую фазу происходит самопроизвольно.

Если твердое вещество имеет несколько модификаций, т.е. существует в виде нескольких стабильных форм с различной кристаллической структурой (это называется аллотропией или полиморфизмом), то на *p–T* диаграмме появляются дополнительные моновариантные линии и нонвариантные точки, но общее строение *p–T* диаграммы не изменяется (рис. 6.6).

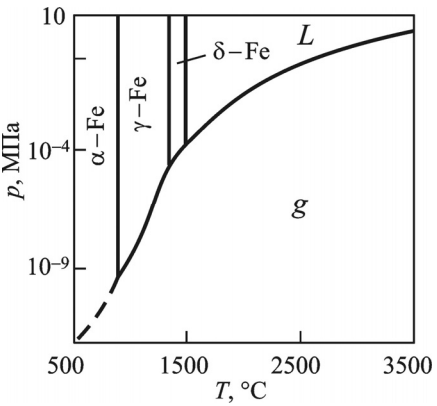


Рис. 6.6. Диаграмма *p-T* для железа

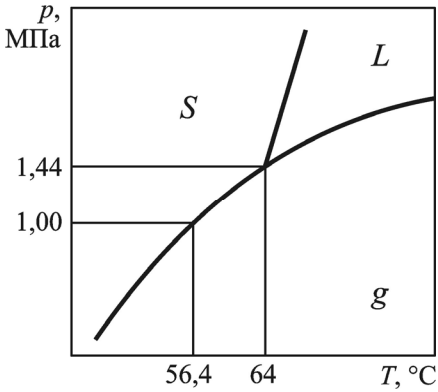


Рис. 6.7. Диаграмма *p-T* для гексафторида урана UF_6

Диаграммы *p–T* широко используются в науке и производстве, в частности, на знании особенностей диаграммы *p–T* для гексафторида урана UF_6 основано газодиффузионное разделение изотопов урана-235 и урана-238 (рис. 6.7). При относительно невысокой температуре гексафторид урана UF_6 переводится в газообразное состояние. Разделение изотопов урана в парогазовой фазе проводится, используя явление термодиффузии – появления градиента концентраций под влиянием перепада температуры.

6.2. Двухкомпонентные диаграммы фазового равновесия

6.2.1. Диаграмма с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

В главе 5 приведены общие принципы использования геометрической термодинамики для построения диаграмм фазового равновесия. Установлен общий характер концентрационной зависимости потенциала Гиббса G_m раствора. Эта зависимость в сочетании с температурной зависимостью $G_m(T, p, x)$ позволяет прогнозировать возможные варианты характера фазового равновесия в двухкомпонентных системах. Проведя общую касательную к кривым концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала раствора $G_m(T, x)$, можно установить составы фаз, находящихся в равновесии.

Рассмотрим двухкомпонентную систему *A–B*, в которой при температуре T_1 в равновесии находятся жидкая *L* и твердая *S* фазы. Очевидно, каждая из фаз характеризуется собственной кривой зависимости свободной энергии Гиббса от состава (рис. 6.8).

Условием проведения общей касательной к двум кривым является, во-первых, равенство угловых коэффициентов в точках касания, а во-вторых, принадлежность точек касания одной и той же прямой. Учитывая характер рассматриваемой фундаментальной зависимости, первое условие можно записать в виде:

$$(\partial G_m / \partial x_B)^L_{p,T} = (\partial G_m / \partial x_B)^S_{p,T}. \quad (6.12)$$

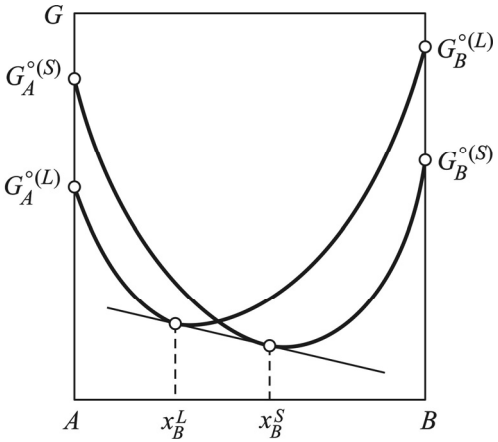


Рис. 6.8. Проведение общей касательной к кривым концентрационной зависимости потенциалов Гиббса твердой и жидкой фаз

Это условие является необходимым, но не достаточным, так как касательные к двум кривым могут иметь одинаковый наклон на разных уровнях, т. е. точки касания могут не принадлежать одной и той же прямой. Поэтому помимо равенства угловых коэффициентов необходимо записать условие принадлежности точек касания к одной и той же прямой. Таким условием является равенство химических потенциалов (см. п. 5.2.4):

$$\mu_A^L = \mu_A^S; \quad \mu_B^L = \mu_B^S . \quad (6.13)$$

В выражениях (6.12) и (6.13) отражено выполнение условий равновесия твердой и жидкой фаз при данных температуре и давлении. Следовательно, проведение общей касательной к кривым концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса $G_m(x)$ является геометрической интерпретацией условия фазового равновесия и позволяет однозначно фиксировать составы сосуществующих фаз (см. рис. 6.8). Такое геометрическое условие равновесия широко используется на практике при установлении возможных видов равновесия в двухкомпонентных системах. Отрезок общей касательной, заключенный между концентрациями равновесных

фаз, называется *конодой*, а ее проекция на плоскость температура–концентрация преобразуется в отрезок горизонтальной прямой (коноду), соединяющий составы фаз, находящихся в равновесии.

В конденсированных системах роль давления сравнительно невелика, и в известных пределах ею можно пренебречь. В этом случае для двухкомпонентных систем в качестве параметров состояния, определяющих характер фазовой диаграммы на плоскости, остаются температура и концентрация. Фиксируя один из этих параметров, получаем возможность установить четкую зависимость изобарно-изотермического потенциала от другого параметра.

Принцип установления характера фазового равновесия на основе температурной и концентрационной зависимостей изобарно-изотермического потенциала сводится к установлению фиксированного положения фигуративных точек с координатами равновесно сосуществующих фаз на плоскости температура–концентрация.

На рис. 6.9 представлены принципиальная схема построения диаграммы фазового равновесия из компонентов, неограниченно растворимых в жидком и твердом состояниях, и зависимость изобарно-изотермического потенциала жидкой (L) и твердой (S) фаз от состава и температуры.

Допустим, что система образована только двумя фазами, образованными компонентами A и B с известными температурами плавления $T_{\text{пл}}(A)$, $T_{\text{пл}}(B)$. Полная растворимость в твердом состоянии возможна только при *изоморфных* компонентах (компонентах, имеющих одинаковую кристаллическую решетку). При высокой температуре T_1 все сплавы системы жидкие, и вся кривая $G_m(x)$ жидкой фазы лежит ниже такой кривой для твердой фазы. При низких температурах (T_3 и ниже) кривая $G_m(x)$ жидкой фазы расположена выше, чем кривая твердой фазы. Это значит, что при низких температурах стабильна твердая фаза. При температурах плавления $T_{\text{пл}}(A)$ и $T_{\text{пл}}(B)$ компонентов A и B соответственно наблюдается пересечение кривых $G_m(x)$ твердой и жидкой фаз. Между температурами плавления A и B кривые жидкой и твердой фаз пересекаются. Проведением к ним общей касательной можно найти составы жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии при той или иной температуре.

Кривую, соединяющую все точки типа c (рис. 6.9) и отвечающую температурам начала выделения твердой фазы из жидкой

(кристаллизации) при охлаждении, принято называть кривой *ликвидуса*. Соответственно, кривую, объединяющую все точки типа *b* и отвечающую температурам конца процесса преобразования жидкой фазы в твердую (затвердевания) при охлаждении или началу выделения жидкой фазы из данной твердой (плавления) при нагревании, называют кривой *солидуса*.

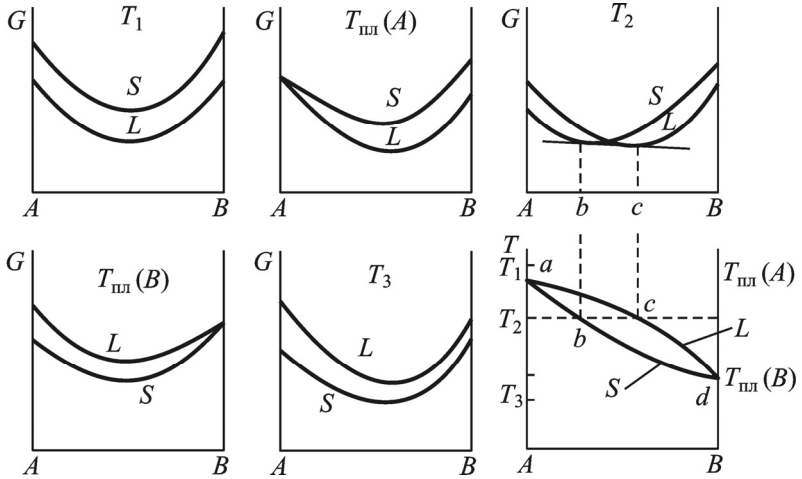


Рис. 6.9. Кривые потенциала Гиббса $G_m(x)$ жидких и твердых растворов при температурах T_1, T_2, T_3, $T_{пл}(A)$, $T_{пл}(B)$ и диаграмма фазового равновесия с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

Если говорить о конденсированных системах, то помимо описанного вида равновесия между жидкой и твердой фазами возможен случай разрыва растворимости – допускается существование равновесия между двумя жидкими или двумя твердыми фазами. Путь установления фиксированного положения координат равновесных фаз на диаграмме *T–x* в этом варианте остается тем же самым, что и при равновесии между жидкой и твердой фазами.

На рис. 6.10 схематически показано, как фиксируются координаты равновесных фаз α_1 и α_2, которые могут быть соответственно жидкими или твердыми. При этом в связи с неустойчивостью однородного раствора в интервале концентраций $x_{\alpha 1} - x_{\alpha 2}$ на кривой зависимости свободной энергии Гиббса от состава появляется мак-

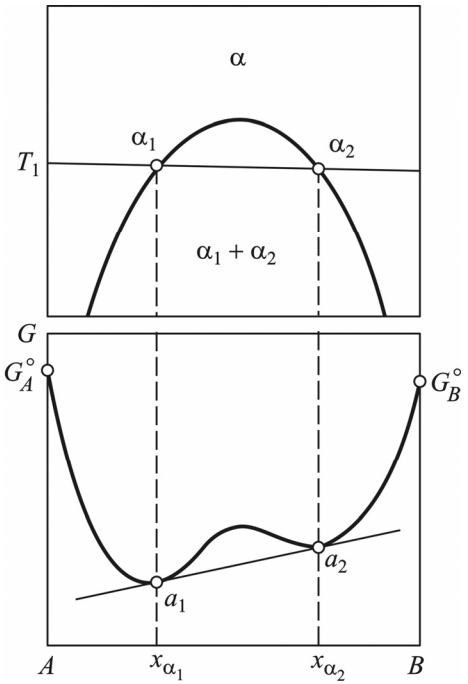


Рис. 6.10. Характер концентрационной зависимости потенциала Гиббса в двухкомпонентной системе при распаде твердого раствора или расслоении расплава

симум и одновременно два минимума. И в данном случае основной прием определения составов равновесных фаз при температуре T_1 сводится к проведению общей касательной к кривой концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала. Это графическое выполнение условия термодинамического равновесия гетерогенной системы в форме равенства химических потенциалов данного компонента в каждой из сосуществующих фаз.

Таким образом, рассмотрены основные виды двухфазных равновесий в гетерогенной конденсированной системе. Если рассматривать варианты фазовых равновесий, которые можно термодинамически сконструировать в двухкомпонентной системе, то их в принципе может быть достаточно много, особенно при условии, что один или оба компонента имеют по несколько полиморфных превращений.

Рассмотрим конкретно процессы, происходящие в двухкомпонентной диаграмме фазового равновесия с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях (или с образованием непрерывного ряда твердых растворов).

Твердые растворы замещения с неограниченной растворимостью в твердом состоянии (*изоморфные твердые растворы*) могут образовываться при следующих условиях:

- компоненты *A* и *B* должны обладать одинаковыми по типу (т.е. изоморфными) кристаллическими решетками;

- различие в атомных размерах компонентов не должно превышать 14–15 %;

- компоненты должны принадлежать к одной и той же группе Периодической системы элементов или к смежным родственным группам и в связи с этим иметь близкое строение валентной оболочки электронов в атомах.

Необходимо отметить возможность образования непрерывных твердых растворов не только элементами, но и химическими соединениями, например, карбидами ZrC и UC.

Диаграмма фазового равновесия дает возможность установить не только состав равновесных между собой фаз, но и их количества. Для этого используется *правило отрезков* (или *рычага*), которое рассмотрим на примере диаграммы фазового равновесия с образованием непрерывного ряда твердых растворов (рис. 6.11).

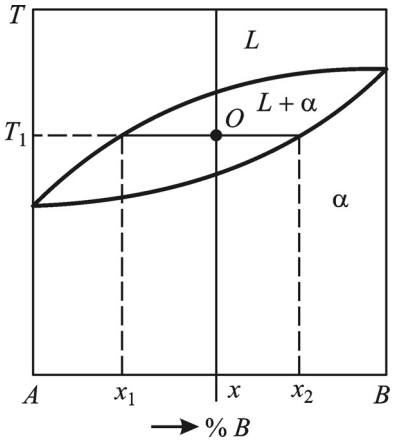


Рис. 6.11. Диаграмма фазового равновесия с образованием непрерывного ряда твердых и жидких растворов (к выводу правила отрезков)

Допустим, что при температуре T_1 имеется сплав состава x из двух фаз: жидкой L и твердой α. Составы отдельных фаз и средний состав сплава даны концентрациями компонента B, а именно: x – среднее концентрация в % компонента B в сплаве, состоящем из жидкой и твердой фаз, x_1 – концентрация в % компонента B в жидкой фазе, x_2 – концентрация в % компонента B в твердой фазе. Точка O – фигуративная точка, ее положение точно известно.

Сумма весовых количеств обеих фаз равна единице, т.е.:

$$p + q = 1, \tag{6.14}$$

где p-весовое количество жидкой фазы и q-весовое количество твердой фазы.

Из рис. 6.11 следует, что количество компонента B в системе определяется уравнением:

$$px_1 + qx_2 = x. \quad (6.15)$$

Решая уравнения (6.14) и (6.15), получаем:

$$p = (x_2 - x) / (x_2 - x_1),$$
$$q = (x - x_1) / (x_2 - x_1).$$

Разделив первое равенство на второе, получаем:

$$p / q = (x_2 - x) / (x - x_1).$$

Эти выражения представляют собой *правило рычага* или *отрезков*.

Значения для p и q даны для случая, когда общий вес сплава равен единице. Если весовое количество сплава равно Q, то для определения количества p и q нужно выражение для p и q умножить на это количество.

Рассмотрим процессы, происходящие в любом сплаве заданной системы при охлаждении (рис. 6.12), например, в сплаве 1.

В интервале температур от T_0 до T_1 происходит охлаждение сплава в жидком состоянии. При температуре T_1 начинается процесс кристаллизации с выделением первых кристаллов твердой фазы α состава x_1. Проведем коноду ab и тогда состав твердой фазы определится точкой b, а жидкой – a, точнее их проекциями (x_1 и x) на ось концентраций. При понижении температуры от T_1 до T_3 будет происходить кристаллизация сплава с выделением кристаллов твердой фазы α, состав которой будет изменяться по линии солидус с изменением концентрации от x_1 до x. При этом состав жидкой фазы L будет изменяться по линии ликвидус с изменением концентрации от x до x_3. При температуре T_3 заканчивается затвердевание сплава. Интервал температур от T_1 до T_3, т.е. между кривыми ликвидус и солидус, называется *интервалом кристаллизации*. Следует отметить, что при охлаждении происходит полное затвердевание сплава в тот момент, когда составы твердой фазы и среднего состава сплава совпадут. От температуры T_3 до комнатной температуры происходит охлаждение твердого сплава.

Состав выделяющихся кристаллов твердого раствора по сравнению с составом жидкой фазы всегда богаче компонентом, повышающим температуру затвердевания данного сплава. Таким образом, выделяющиеся кристаллы твердого раствора имеют переменный состав, зависящий от температуры. Однако, при медленном охлаждении процессы диффузии в жидкой и твердой фазах (объ-

емная диффузия), а также процессы взаимной диффузии между ними (межфазная диффузия) успевают за процессом кристаллизации, поэтому состав кристаллов выравнивается. Если кристаллизация идет быстрее, чем протекают процессы диффузии, наблюдается образование неоднородных по химическому составу кристаллов, т.е. происходит внутрикристаллическая *ликвация*. Для того чтобы выровнять состав, проводят термическую обработку, которая называется гомогенизирующий (диффузионный) отжиг. Для этой цели сплав нагревают несколько ниже кривой солидуса и выдерживают при этой температуре в течение определенного промежутка времени.

На рис. 6.12 также приведены типичные кривые охлаждения разных сплавов и чистых компонентов для данной диаграммы фазового равновесия. На кривой охлаждения сплава состава x (в координатах температура – время охлаждения) наблюдаются две критические точки (перегибы), отвечающие температурам начала и конца его кристаллизации, а на кривых охлаждения компонентов A и B, соответственно, по одной критической точке в виде горизонтальной площадки (остановки) при температурах, отвечающих их температурам плавления.

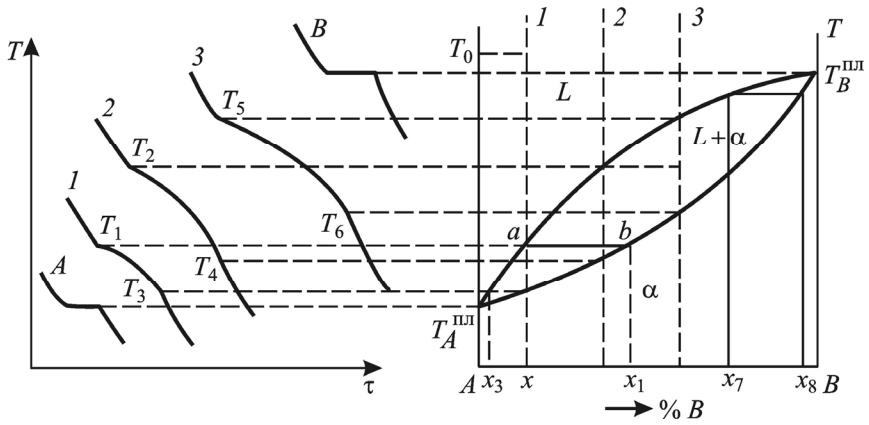


Рис. 6.12. Диаграмма фазового равновесия с образованием непрерывного ряда твердых и жидких растворов и кривые охлаждения

Различия в кривых охлаждения сплава x и компонента A или B легко объясняются с использованием правила фаз, при постоянном

давлении имеющего вид: С = К – Ф + 1. Согласно этому правилу, равновесие жидкости и кристаллов при температуре плавления компонента *A* (или *B*) является нонвариантным (С = К – Ф + 1 = = 1 – 2 + 1 = 0). Следовательно, оно возможно только при постоянной температуре. Поэтому на кривых охлаждения компонентов *A* и *B* температурам их кристаллизации отвечают горизонтальные участки. Что касается равновесия жидкости и α-кристаллов при кристаллизации сплава *x*, то оно является моновариантным (С = К – – Ф + 1 = 2 – 2 + 1 = 1) и реализуется в некотором интервале температур (т.е. в интервале кристаллизации). Поэтому на кривой охлаждения сплава *x* горизонтальная площадка отсутствует, а имеются два перегиба.

При моновариантном равновесии два параметра (температура и концентрация) системы взаимозависимы, т.е. принимая определенное значение состава твердой фазы x_7, одновременно фиксируют строго определенные значения температуры T_7 и состава жидкой фазы x_8 и, наоборот, фиксируя определенное значение температуры получают строго определенные значения составов находящихся в равновесии твердой и жидкой фаз.

Рассмотрение фазовой диаграммы, типа приведенной на рис. 6.12, показывает, что добавление компонента *B* к компоненту *A* приводит к увеличению температуры плавления последнего, тогда как добавление *A* к *B*, наоборот, снижает его температуру плавления.

Однако, помимо рассмотренного случая, представляют интерес два других случая взаимного влияния компонентов при добавлении одного к другому на температуру плавления, а именно: температуры плавления снижаются или температуры плавления повышаются.

В этих случаях кривые ликвидуса и солидуса на соответствующей диаграмме состояния имеют общую точку: в первом случае – минимума, а во втором – максимума. Вид фазовых диаграмм этого типа показан на рис. 6.13,*а* и 6.13,*б*.

Термодинамический вывод этих диаграмм с помощью кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала приведен на рис. 5.29.

В точке минимума или максимума (рис. 6.13,*а* и 6.13,*б*) кривые ликвидуса или солидуса касаются одна другой, и к ним можно провести одну общую горизонтальную касательную. Сплав, отвечаю-

щий по составу точке минимума или максимума, имеет нулевой интервал кристаллизации и одинаковые составы жидкости и кристаллов при температуре минимума или максимума. Таким образом, при кристаллизации (или плавлении) он ведет себя как один чистый компонент и имеет аналогичную кривую охлаждения.

Однако применение правила фаз Гиббса к равновесию жидкой и твердой фаз при температуре их минимума или максимума показывает, что это равновесие моновариантно (С = К – Ф + 1 = 2 – 2 + + 1 = 1).

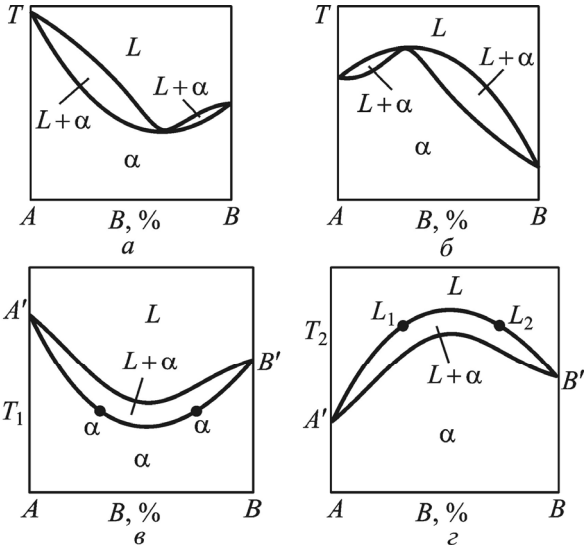


Рис. 6.13. Диаграммы фазового равновесия двухкомпонентной системы с непрерывным рядом твердых и жидких растворов при наличии общей точки минимума (*а*) или максимума (*б*) на кривых ликвидуса и солидуса; неправильное построение диаграмм (*в* и *г*)

Дополнение к правилу фаз, сделанное Ван-дер-Ваальсом, объясняет это противоречие. В соответствии с этим дополнением любая двухфазная система независимо от числа образующих ее компонентов при идентичности составов равновесных фаз ведет себя как однокомпонентная. Поэтому для сплава, отвечающего по составу экстремальной точке, это является дополнительным условием, снижающим вариантность системы в данной точке на единицу. В точке максимума или минимума системы равновесие должно

быть нонвариантным и сплавы, отвечающие составу экстремальных точек на рис. 6.13,*а* и 6.13,*б*, ведут себя как однокомпонентные системы. Такой сплав плавится и затвердевает изотермически без изменения состава жидкой и твердой фаз. Эти сплавы можно рассматривать как компоненты в двухкомпонентной системе, т.е. в данном конкретном случае диаграмму фазового равновесия можно разделить на две самостоятельные диаграммы.

Следует отметить, что кривые ликвидуса и солидуса обязательно должны касаться одна другой в экстремальной точке. В противном случае в некоторых сплавах в интервале кристаллизации в равновесии должны оказаться не жидкость и α-кристаллы, а две аналогичные фазы, например, две твердые (рис. 6.13,*в*) или две жидкие (рис. 6.13,*г*), что противоречит самому понятию интервала кристаллизации. По определению конода – это горизонтальная линия, соединяющая составы фаз, находящихся в равновесии. Если проводить коноды в *интервале кристаллизации* на рис. 6.13,*в* и 6.13,*г*, то получается абсурдная ситуация, так как при затвердевании или плавлении равновесными фазами оказываются, соответственно, твердая и твердая фазы или жидкая и жидкая фазы.

Целесообразно рассмотреть полную диаграмму фазового равновесия двухкомпонентной системы с изоморфными твердыми растворами, в которой были бы представлены все три фактора, могущие изменяться извне (давление, температура и состав). Для этой цели обратимся к трехмерной пространственной модели на рис. 6.14.

Это диаграмма *p–T–x* (давление–температура–состав). Давление откладывается по вертикали, а температура и состав – по горизонтальным осям. Правая сторона диаграммы представляет компонент *B* и является *p–T*-диаграммой для этого компонента. Аналогично левая сторона – *p–T*-диаграмма для компонента *A*. В пространственной модели имеются три пары кривых поверхностей, которые соединяют соответственные кривые обоих компонентов. Одна из этих пар поверхностей, которая соединяет кривые сублимации компонентов *A* и *B*, пересекает переднюю стенку модели по двум кривым $a_A a_B$, показывающим, что обе поверхности ограничивают пространство чечевицеобразного сечения, в котором сосуществуют твердая и газовая фазы. Другая такая пара $b_A b_B$, соединяющая кривые плавления, ограничивает пространство аналогичной формы,

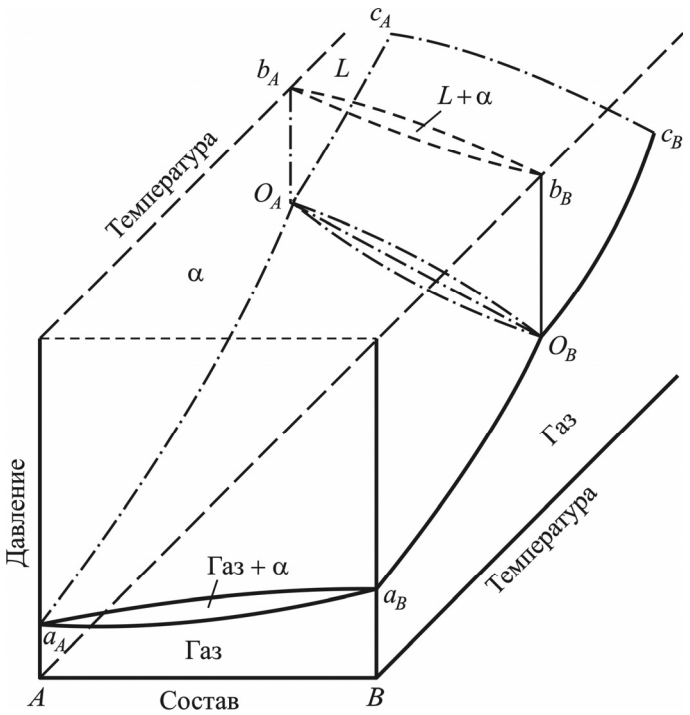


Рис. 6.14. Трехмерная пространственная модель фазовой диаграммы с изоморфными растворами

в котором сосуществуют жидкая и твердая фазы. Третья пара соединяет кривые испарения и ограничивает пространство сосуществования жидкой и газовой фаз. Между двухфазными областями заключены три обширных области, представляющие собой стабильные состояния каждой из трех фаз системы. Это область газовой фазы (вдоль нижней плоскости диаграммы), твердой (спереди вверху) и жидкой фазы (сзади вверху). Следует обратить внимание на то, что однофазные области разделены двухфазными областями со всех сторон, кроме координатных плоскостей, ограничивающих диаграмму, где однофазные области разделены тройными кривыми для компонентов. Хотя пространственная диаграмма должна простираться вверх безгранично, диаграмма на рис. 6.14 произвольно ограничена горизонтальной (изобарной) плоскостью. Если эта плоскость отвечает давлению 1 атм, то соответствующее сечение

представляет фазовое равновесие компонентов *A* и *B* при нормальном (атмосферном) давлении. Это будет обычная диаграмма фазового равновесия в координатах температура – состав, представленная на рис. 6.12.

6.2.2. Диаграмма с расслоением твердого раствора

Иногда наблюдается неограниченная растворимость компонентов в жидком и твердом состояниях при высоких температурах и разрыв этой растворимости при низких температурах, т.е. имеется ограниченная взаимная растворимость компонентов *A* и *B* ниже какой-то определенной температуры $T_к$ (рис. 6.15).

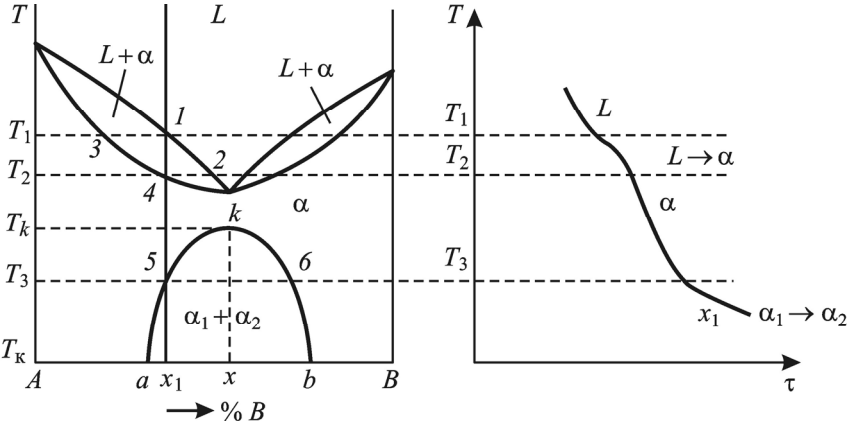


Рис. 6.15. Диаграмма фазового равновесия с расслоением твердого раствора

Кривая *akb*, показывающая ограниченную взаимную растворимость в этой системе, называется *кривой расслоения или бинодальной кривой.* При температурах выше этой кривой, т.е. в однофазной α-области, все сплавы представляют собой ненасыщенные растворы замещения на основе компонентов *A* и *B*. Ниже этой области в двухфазной области $\alpha_1 + \alpha_2$ все сплавы состоят из двух фаз α_1 и α_2, каждая из которых – это насыщенный твердый раствор на основе компонента *A* или *B*. Твердые α_1- и α_2-растворы имеют одну и ту же кристаллическую решетку и отличаются один от другого только химическим составом.

Кривая *ak* показывает, какие максимальные количества компонента *B* могут растворяться в компоненте *A*, т.е. состав насыщенного α_1-твердого раствора. Кривая *bk* показывает, какие максимальные количества компонента *A* могут растворяться в компоненте *B*, т.е. состав насыщенного твердого α_2-раствора**.** Состав α_1-твердого раствора изображается кривой *ak*, а α_2-твердого раствора *bk*. Из диаграммы фазового равновесия в соответствии с наклоном кривых *ak* и *bk* следует, что взаимная растворимость компонентов *A* и *B* в твердом состоянии уменьшается с понижением температуры. Точку максимума *k* на бинодальной кривой *akb* называют критической точкой. В сплаве *x*, отвечающем по составу этой точке, при температуре T_k составы α_1- и α_2-растворов, из которых он состоит при более низких температурах, совпадают друг с другом.

Зависимость потенциала Гиббса твердой фазы от состава при температурах ниже T_k, показывающая (см. п. 5.4.5) термодинамический стимул расслоения α-твердого раствора, была приведена на рис. 6.10.

Рассмотрим фазовые превращения, протекающие в различных сплавах в процессе охлаждения при переходе через бинодальную кривую *akb* (рис. 6.15). Очевидно, что попадая на эту кривую, кристаллы α-твердого раствора одного состава становятся насыщенными относительно кристаллов того же твердого раствора другого состава, и при понижении температуры из одного твердого раствора выделяется другой твердый раствор. Например, в сплавах участка *a–k* при охлаждении ниже кривой *ak* из α_1-твердого раствора, богатого компонентом *A*, выделяются кристаллы α_2-раствора, богатого компонентом *B*, что записывается как $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$. В сплавах участка *b–k* при температурах ниже кривой *kb* из α_2-раствора выделяются кристаллы α_1-твердого раствора, или в краткой записи $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$. Таким образом, в сплавах участка *a–b* в твердом состоянии происходит образование кристаллов одного твердого раствора из другого твердого раствора, что называется *вторичной кристаллизацией*.

Рассмотрим фазовые превращения при охлаждении в одном из сплавов, например, сплаве x_1. В интервале температур T_1–T_2 происходит кристаллизация данного сплава с выделением кристаллов α-твердого раствора. Ниже этой температуры в интервале температур T_2–T_3 происходит охлаждение сплава, состоящего из α-твердого

раствора. Как только температура сплава x понизится до T_3, кристаллы α- (или теперь уже α_1-) твердого раствора окажутся насыщенными относительно кристаллов α_2-раствора. При охлаждении ниже этой температуры из α_1-твердого раствора должны выделяться вторичные кристаллы α_2-раствора, богатые компонентом B. Состав первых α_2- кристаллов определится точкой 6 на кривой kb. При понижении температуры состав α_1-кристаллов изменяется по кривой ak от точки 5 к точке a, а состав выделяющихся из них α_2-кристаллов – по кривой bk от точки 6 к точке b.

В соответствии с правилом отрезков за счет уменьшения количества α_1-кристаллов в сплаве x увеличится количество вторичных α_2-кристаллов, что легко рассчитывается количественно по правилу отрезков при любой температуре ниже T_3. Бинодальная кривая akb (или кривая расслоения твердого раствора) всегда располагается ниже кривой солидуса и не может ее пересекать. Если бинодальная кривая пересекает кривую солидуса, то в равновесии с двумя твердыми растворами оказывается жидкая фаза и появляется трехфазное равновесие, которое будет рассмотрено ниже.

6.2.3. Диаграмма с наличием упорядочения

Разрыв непрерывной растворимости компонентов A и B в твердом состоянии возможен также при образовании в ряде сплавов *упорядоченных* α′-твердых растворов. Физическая сущность упорядочения и физические основы перехода из неупорядоченного твердого раствора в упорядоченный и наоборот рассматриваются в п. 5.9.1. Поэтому здесь будет приведена только графическая интерпретация этих переходов применительно к диаграммам фазового равновесия.

На рис. 6.16 приведена диаграмма фазового равновесия с упорядоченными твердыми растворами. Многие твердые растворы замещения при низких температурах упорядочены, а при высоких температурах (выше точки Курнакова T_k) они разупорядочены. При медленном охлаждении в них происходит атомное перераспределение, в результате которого атомы различных компонентов занимают определенное положение в решетке. Такое упорядочение атомов называется *сверхструктурой*.

В решетке неупорядоченного твердого раствора все кристаллографические плоскости одного типа статистически одинаковы. В упорядоченном растворе часть плоскостей одного типа обогащена атомами одного из компонентов или состоит только из атомов одного компонента. Эти плоскости обогащения чередуются через одну, две или в другой кратности и поэтому на рентгенограмме упорядоченного твердого раствора появляются, кроме обычных отражений, зависящих от симметрии решетки в целом, как и в неупорядоченном растворе, еще дополнительно отражения от плоскостей обогащения. Эти отражения называются *сверхструктурными линиями*. Температуру перехода T_k неупорядоченного α-твердого раствора стехиометрического состава x_1 в упорядоченный α′-твердый раствор при охлаждении называют точкой Курнакова, так как он впервые вместе с Заседателевым и Жемчужным обнаружил упорядоченные фазы в системе Cu–Au.

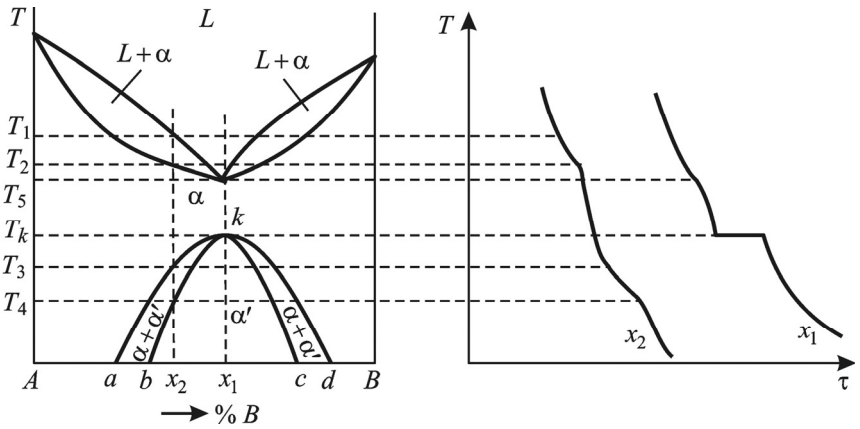


Рис. 6.16. Диаграмма фазового равновесия с упорядоченными твердыми растворами

Кривая *ak*d называется *кривой начала упорядочения*. Иногда точку *k* называют *точкой Кюри упорядочения*.

В сплаве x_1 при температуре T_k в равновесии оказываются неупорядоченный α и упорядоченный α′-растворы состава точки *k*. При охлаждении сплава x_1 превращение α → α′ совершается скачкообразно при постоянной температуре T_k.

В сплавах участков b–x_1 и x_1–c превращение α → α′ совершается в интервале температур между кривыми akd и bkc. В двухфазных областях α + α′ между этими кривыми сплавы состоят из двух фаз: неупорядоченного α-раствора и упорядоченного α′-раствора разных составов, между которыми имеются межфазные границы. Переход α → α′ при понижении (или α′ → α при повышении) температуры сопровождается изменением составов и относительных количеств этих растворов. Например, в сплаве x_2 превращение неупорядоченного α в упорядоченный α′-раствор происходит в интервале температур T_3–T_4 и сопровождается изменением их составов.

На кривой охлаждения этот сплав имеет четыре критических точки, из которых две верхние T_1 и T_2 отвечают температурам ликвидуса и солидуса, а T_3 – температура начала превращения беспорядок–порядок, а T_4 – температура конца превращения беспорядок–порядок. Только сплав состава x_1 упорядочивается скачкообразно при постоянной температуре T_k, отвечающей максимуму на кривых akd и bkc, поэтому на его кривой охлаждения видны три критические точки, нижняя из которых – горизонтальная площадка при T_k. В сплавах состава участков a–b и c–d упорядочение α-раствора при понижении температуры вплоть до комнатной до конца не доходит, поэтому они имеют двухфазную структуру α + α′, а на кривых охлаждения – по три критических точки (все перегибы). Сплаву x_1 в области bkc упорядоченных α′-растворов отвечает максимальная степень дальнего порядка. При переходе от этого сплава к границам α′-области (точкам b и c) степень порядка уменьшается.

6.2.4. Диаграммы с наличием трехфазного равновесия (их классификация)

Как уже отмечалось в п. 6.2.2 в равновесии могут находиться три фазы: жидкая и две твердых. Если мы применим правило фаз Гиббса к двухкомпонентной системе при постоянном давлении, то увидим, что максимальное число фаз, одновременно участвующих в равновесии, равно трем. Это ограничивает число возможных трехфазных равновесий по следующим соображениям. При любом фазовом превращении в r-фазной системе число превращающихся фаз может быть равно 1, 2, ..., r – 1, а число образующихся – соответственно r – 1, r – 2, ..., 2, 1. Очевидно, что в трехфазной системе

может быть максимум две превращающиеся фазы, чему отвечает одна образующаяся фаза. Соответственно, и образующихся фаз может быть максимум две, чему соответствует только одна превращающаяся фаза. В двухкомпонентной системе в простейшем случае возможными фазами являются твердые растворы α и β, образующиеся на основе компонентов *A* и *B*, соответственно, а также жидкий раствор *L*. Тогда в соответствии с изложенным относительно числа и характера возможных трехфазных равновесий в двухкомпонентной системе можно записать два возможных варианта равновесия:

$$L \rightleftarrows \alpha + \beta; \tag{6.16}$$

$$L + \beta \rightleftarrows \alpha. \tag{6.17}$$

Фазовые равновесия (6.16) и (6.17) называют соответственно *эвтектическим* и *перитектическим*. В соответствии с нонвариантным характером трехфазного равновесия в двухкомпонентной изобарической системе равновесия (6.16) и (6.17) наблюдаются при постоянной температуре, соответственно эвтектической T_e или перитектической T_p. Концентрационные пределы этих превращений ограничены пределами областей гомогенности на основе компонентов *A* и *B* при эвтектической температуре или протяженностью устойчивого состояния жидкой фазы, с одной стороны, и протяженностью области твердого раствора на основе одного из компонентов, с другой стороны, при перитектической температуре.

Чтобы зафиксировать положение эвтектической либо перитектической горизонтали на диаграмме фазового равновесия в координатах *T–x*, можно воспользоваться тем же приемом геометрической термодинамики, что и в случае установления двухфазного равновесия (рис. 6.17).

Из общего условия фазового равновесия для эвтектического и перитектического превращений в системе *A–B* имеем:

$$\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta} = \mu_A^{L}; \quad \mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} = \mu_B^{L}. \tag{6.18}$$

Кроме того, как было показано при рассмотрении двухфазного равновесия, эти выражения являются условиями проведения общей касательной к кривым концентрационной зависимости потенциала Гиббса сосуществующих фаз. Следовательно, геометрической ин-

терпретацией условия трехфазного равновесия в двухкомпонентной системе является общая касательная $a'e'b'$ или $p'a'b'$ к кривым $G_m(x_B)$ для соответствующих трех фаз. При этом фиксируются совершенно строго составы равновесных фаз x_B^{α}, x_B^{β} и x_B^{L}, а проектирование этих составов на диаграмму T–x к температурам T_e или T_p позволяет установить фиксированное положение эвтектической (*aeb*, рис. 6.17,*а*) или перитектической (*pab*, рис. 6.17,*б*) горизонтали.

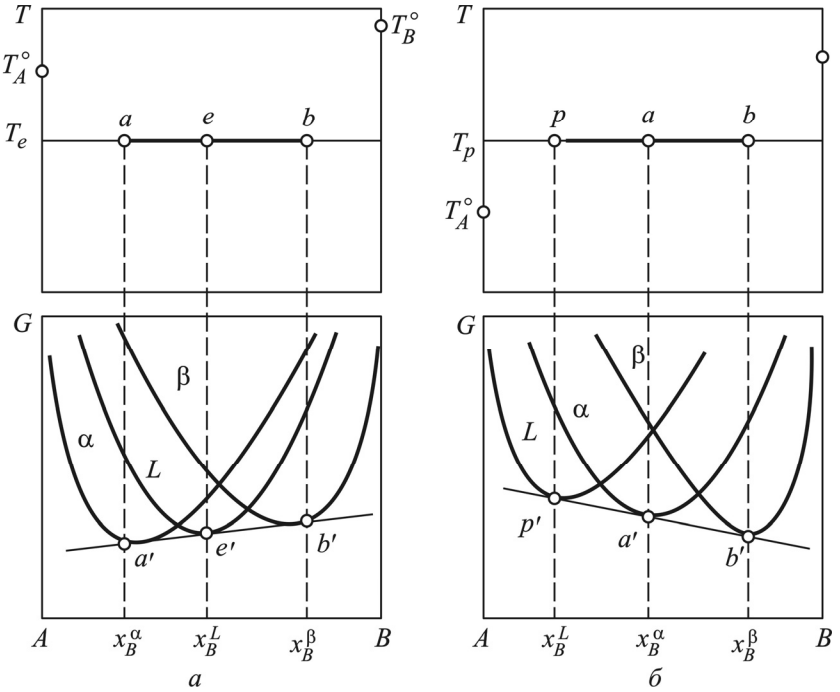


Рис. 6.17. Построение линий эвтектического (*а*) и перитектического (*б*) равновесия в двухкомпонентной системе при помощи кривых концентрационной зависимости потенциала Гиббса

Заметим, что уже из выражений (6.16) и (6.17) вытекает совершенно четкое положение эвтектической и перитектической горизонталей относительно температур плавления компонентов *A* и *B* для конденсированных систем. В самом деле, поскольку превращающейся фазой при эвтектическом превращении в процессе

охлаждения является жидкость, а образуются при этом две твердые фазы α и β, можно заключить, что левая ветвь кривой $G_m^{\alpha}(x_B)$ будет всюду ниже левой ветви кривой $G_m^L(x_B)$, а это означает, что:

$$G_{mA}^S < G_{mA}^L . \qquad (6.19)$$

Точно так же приходим к выводу, что правая ветвь кривой G_m^{β} должна быть всюду ниже правой ветви кривой G_m^L. Откуда следует:

$$G_{mB}^S < G_{mB}^L . \qquad (6.20)$$

Из сопоставления с кривыми температурной зависимости потенциала Гиббса для однокомпонентной системы (см. рис. 6.3) на основании выражений (6.19) и (6.20) будем иметь:

$$T_A^{\circ} > T_e ; \quad T_B^{\circ} > T_e . \qquad (6.21)$$

В соответствии с этим результатом наклоны правых и левых ветвей на кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала должны быть выбраны не случайно, а вполне определенно. Обе ветви кривой для жидкости – наиболее крутые. Левая ветвь для фазы α идет круче, чем для фазы β, поскольку обе ветви должны прийти в общую точку, отвечающую значению потенциала Гиббса компонента A при эвтектической температуре, т. е. в точку $G_A^{\circ(S)}$. Аналогично правая ветвь для фазы β круче, чем для фазы α, поскольку обе ветви должны встретиться в общей точке $G_B^{\circ(S)}$ при данной температуре. Таким образом, можно вполне обоснованно установить фиксированное положение кривых зависимости $G_m(x_B)$ для всех трех фаз, опираясь на значения изобарно-изотермических потенциалов твердой и жидкой фаз компонентов A и B при рассматриваемой температуре. Относительное расположение этих потенциалов на ординатах компонентов устанавливается из графика $G_m = f(T)$ при учете соотношений (6.21).

Рассуждая аналогично о перитектическом превращении при положении точки p, как показано на рис. 6.17,*б*, получим:

$$G_A^L < G_A^S \qquad (6.22)$$

и $$G_B^L < G_B^S, \quad (6.23)$$

откуда следует, что:

$$T_A^\circ < T_p < T_B^\circ . \quad (6.24)$$

Кривые концентрационной зависимости потенциала Гиббса при температуре трехфазного равновесия расположены в общем случае на разных уровнях, однако ко всем трем кривым можно провести единую касательную. Как мы видели, для установления условий трехфазного равновесия не требуется привлекать никакие дополнительные представления о характере двухфазных равновесий и о том, какой из компонентов является растворителем, а какой растворенным веществом. Важно только правильно зафиксировать параметры и четко представлять, концентрация какого компонента является независимой переменной, а какого – зависимой.

Рассмотренные выше эвтектическое и перитектическое трехфазные равновесия в двухкомпонентной системе носят общий характер, поскольку характеризуют принципиальную возможность течения процесса превращения одной фазы с образованием двух других или превращения двух фаз, сопровождающегося образованием третьей фазы. Однако от того, в каком агрегатном состоянии находятся взаимодействующие фазы, возможны и другие виды трехфазных равновесий в двухкомпонентной системе, в частности, когда три фазы – твердые или две фазы – жидкие и одна – твердая.

Поэтому целесообразно классифицировать все трехфазные равновесия. Равновесие всех фаз при постоянной температуре изображается совокупностью трех точек на нонвариантной горизонтали. Две из этих точек всегда являются концами горизонтали, а третья точка располагается между ними. Трехфазная реакция, в которой участвуют три фазы, всегда протекает при постоянной температуре и постоянном составе фаз. Возможны только два варианта:

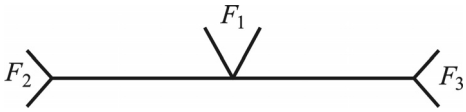
- одна фаза промежуточного состава распадается на две другие фазы крайних на горизонтали составов – это реакция эвтектического типа;

- при взаимодействии двух крайних на горизонтали фаз образуется третья, промежуточная по составу фаза – это реакция перитектического типа.

Эвтектический тип реакции можно условно изобразить, как:

$$F_1 \rightleftarrows F_2 + F_3 \qquad (6.25)$$

или графически



К эвтектическому типу относятся следующие реакции:

- эвтектическая $L \rightleftarrows \alpha + \beta$;

- эвтектоидная $\gamma \rightleftarrows \alpha + \beta$;

- монотектическая $L_1 \rightleftarrows L_2 + \alpha$;

- монотектоидная $\gamma_1 \rightleftarrows \gamma_2 + \alpha$;

- метатектическая $\gamma \rightleftarrows \alpha + L$.

(Направление стрелки в правую сторону соответствует охлаждению, а в левую – нагреванию).

Иногда в иностранной научной и учебной литературе метатектическая реакция называется кататектической.

Перитектический тип реакции можно условно изобразить, как:

$$F_1 + F_2 \rightleftarrows F_3 \qquad (6.26)$$

или графически



К перитектическому типу относятся следующие реакции:

- перитектическая $\alpha + L \rightleftarrows \beta$;

- перитектоидная $\gamma + \alpha \rightleftarrows \beta$;

- синтектическая $L_1 + L_2 \rightleftarrows \alpha$.

Вполне очевидно, что агрегатное состояние фаз не накладывает никаких дополнительных ограничений на условия трехфазного равновесия и поэтому термодинамическое обоснование приведенных выше трехфазных равновесий в принципе ничем не отличается от приведенного выше обоснования эвтектического и перитектического равновесий (см. рис. 6.17).

Анализируя физико-химическую сущность трехфазного эвтектического равновесия, нетрудно заключить, что оно является сече-

танием трех двухфазных равновесий $L \rightleftarrows \alpha$, $L \rightleftarrows \beta$ и $\alpha \rightleftarrows \beta$. Этот вывод вытекает из рассмотрения общей касательной к кривым концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала трех рассматриваемых фаз при эвтектической температуре.

В самом деле, отрезок касательной $a'e'$ (см. рис. 6.17) указывает на первое из трех указанных двухфазных равновесий, отрезок $e'b'$ – на второе и, наконец, $a'b'$ – на третье. Следовательно, эвтектическую горизонталь можно рассматривать как совокупность трех конод, символизирующих наличие трех указанных двухфазных равновесий. И, таким образом, любое из приведенных выше трехфазное равновесие может рассматриваться как сочетание трех двухфазных равновесий $F_1 \rightleftarrows F_2$, $F_1 \rightleftarrows F_3$, $F_2 \rightleftarrows F_3$.

Сочетание различных видов двух- и трехфазных равновесий приводит к разным фазовым соотношениям в системе и, следовательно, к разным видам диаграмм фазового равновесия. Возможные видоизменения характера кривых моновариантного равновесия при сочетании различных фазовых областей в пределах одной диаграммы фазового равновесия весьма многообразны. На вышеописанных принципах обоснования двухфазных и трехфазных равновесий при помощи кривых концентрационной зависимости изобарно-изотермического потенциала базируется вывод основных вариантов диаграмм фазового равновесия двухкомпонентных систем.

6.2.5. Диаграммы с эвтектическим и эвтектоидным равновесиями

Рассмотрим систему с трехфазным эвтектическим равновесием, используя термодинамические принципы построения диаграмм фазового равновесия на основе концентрационной зависимости потенциала Гиббса при фиксированной температуре, изложенные в пп. 6.2.1 и 6.2.4.

На рис. 6.18 приведены этапы построения диаграммы фазового равновесия двухкомпонентной системы с эвтектическим равновесием с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

Диаграмма с эвтектическим равновесием. Наиболее часто встречаемый на практике вид диаграммы фазового равновесия с

эвтектическим равновесием представлен на рис. 6.19. Это диаграмма с эвтектическим равновесием и с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной растворимостью – в твердом, при этом растворимость компонента *B* в *A* и *A* в *B* уменьшается с понижением температуры.

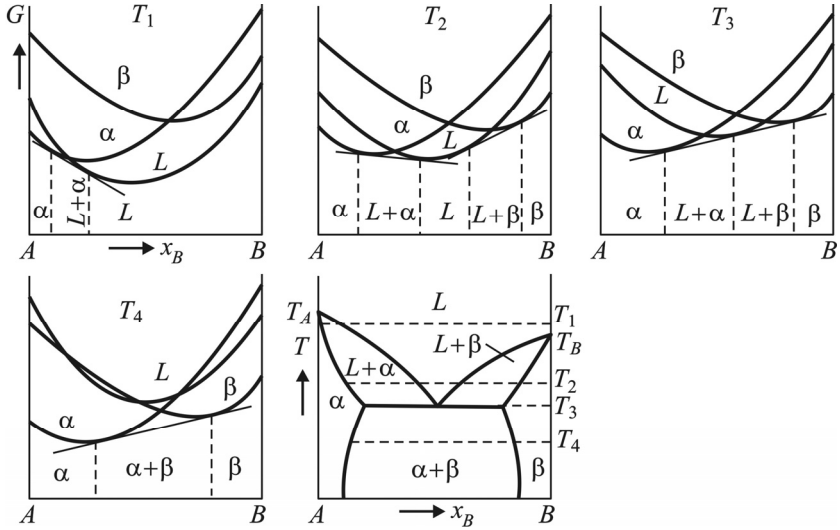


Рис. 6.18. Кривые потенциала Гиббса жидких и твердых растворов при температурах T_1, T_2, T_3, T_4 и диаграмма фазового равновесия двухкомпонентной системы с эвтектическим равновесием

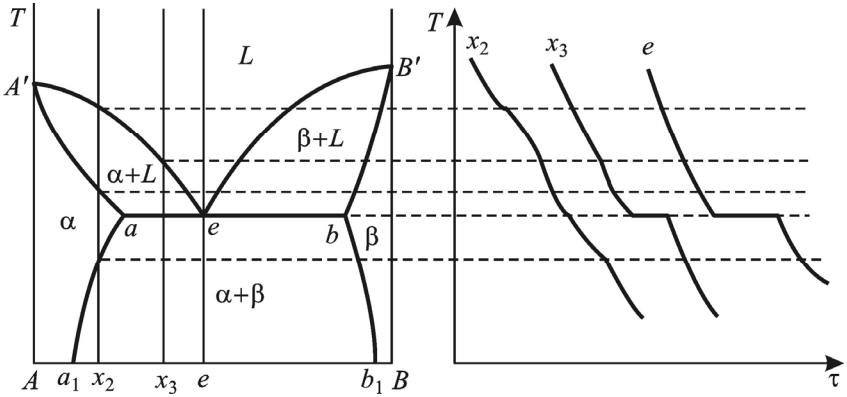


Рис. 6.19. Типичная диаграмма фазового равновесия двухкомпонентной системы с эвтектическим равновесием и кривые охлаждения некоторых сплавов

Кривые aa_1 и bb_1, ограничивающие положение областей твердого раствора на основе компонентов *A* и *B*, носят название *линий ограниченной растворимости*, или *сольвуса*. Диаграмма фазового равновесия эвтектического типа полностью описывает поведение смесей и дает ясное понятие о фазовом составе в различных температурно-концентрационных диапазонах. Нетрудно видеть, что участки диаграммы, характеризующие двухфазное равновесие между твердыми растворами на основе *A* и *B*, с одной стороны, и жидкостью – с другой, представляют собой части диаграммы с непрерывным рядом твердых и жидких растворов (см. рис. 6.12), а участок, ограниченный линиями сольвуса, можно трактовать как срезанный купол расслоения, показанный на рис. 6.15. Подробно описание переходов из одной фазовой области в другую, а также процесса кристаллизации или плавления сплавов различного состава будет приведен ниже. Особый интерес представляет сочетание линий солидуса и сольвуса. На рис. 6.19 показано, что это сочетание осуществляется в точке максимальной протяженности твердых растворов на основе компонентов *A* и *B*; в литературе такие точки называются *точками предельного насыщения* (или *сольвуса*).

Следует отметить, что термодинамика не накладывает никаких ограничений на направленность кривых солидуса и сольвуса, поэтому максимальная протяженность областей твердого раствора необязательно должна наблюдаться именно при эвтектической температуре. В принципе максимум растворимости может располагаться и выше и ниже эвтектической температуры. Тем не менее представленная картина отражает достаточно распространенный случай, когда каждая кривая моновариантного равновесия изменяется так, как показано на рис. 6.18, и поэтому естественно, что максимальная растворимость отвечает точке их встречи. Рассматриваемый случай, хотя и достаточно распространенный, все же является частным. Максимальная протяженность области твердого раствора на основе одного из компонентов ниже линии эвтектического (или другого трехфазного равновесия) встречается довольно редко. Значительно более распространен случай максимальной растворимости выше температуры трехфазного равновесия, получивший название *ретроградного солидуса*, который будет рассмотрен несколько ниже.

При температуре T_e жидкая фаза L состава точки e – L_e оказывается в эвтектическом равновесии с α-кристаллами состава точки a – α_a и β-кристаллами состава точки b – β_b, что записывается как $L_e \rightleftarrows \alpha_a + \beta_b$. Это равновесие наблюдается во всех сплавах, расположенных между точками a и b. В соответствии с этим горизонталь ab и точку e на этой горизонтали также называют *эвтектическими*, а жидкую фазу L_e (состава точки e) или смесь кристаллов ($\alpha_a + \beta_b$), которая выделяется из этой жидкости при кристаллизации по реакции $L_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$, – *эвтектикой*. По-гречески эвтектика дословно переводится как «хорошо, легко плавящийся», т.е. эвтектический сплав – это легкоплавкий сплав с минимальной температурой плавления. Температуры начала кристаллизации граничных α- и β-растворов изображаются кривыми ликвидуса $A'e$ и eB', а температуры конца кристаллизации – кривыми солидуса $A'a$ и bB'. Сплавы участка a – b заканчивают кристаллизацию при температуре T_e по эвтектической реакции $L_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$.

Сплавы, расположенные в α-области, т.е. левее и выше кривой aa_1, представляют собой ненасыщенные твердые растворы компонента B в компоненте A, а сплавы, расположенные в β-области, т.е. правее и выше кривой bb_1, – ненасыщенные растворы компонента A в компоненте B. Если фигуративная точка сплава попадает на кривые aa_1 и bb_1, то α- и β-растворы становятся насыщенными. При понижении температуры из этих растворов выделяются вторичные β- или α- кристаллы.

Сплавы, расположенные между точками a и e, т.е. левее эвтектической точки e, принято называть *доэвтектическими*, сплавы между точками e и b – *заэвтектическими*, а сплав, отвечающий по составу эвтектической точке e – *эвтектическим*. Такое деление сплавов является условным, поскольку доэвтектические сплавы могут оказаться заэвтектическими и наоборот, если компоненты A и B поменять местами.

Вид диаграмм фазового равновесия двухкомпонентной системы с эвтектическим равновесием достаточно многообразен, что следует из рис. 6.20.

На рис. 6.20,*а* приведена наиболее часто встречающаяся диаграмма фазового равновесия с эвтектическим равновесием и ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, ха-

рактеризуемая тем, что растворимость *B* в *A* и *A* в *B* уменьшается с понижением температуры. На рис. 6.20,*б* изображена эвтектическая диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов *A* в *B* и *B* в *A* без изменения взаимной растворимости в твердом состоянии при изменении температуры. На рис. 6.20,*в* показана диаграмма, которая имеет в основном теоретический характер: растворимость *B* в *A* и *A* в *B* увеличивается с понижением температуры. Надо иметь в виду, что из термодинамических соображений следует, что все границы двухфазных областей при своем продолжении там, где они примыкают к эвтектической линии, должны попадать в двухфазные поля и никогда не попадать в однофазные поля. На рис. 6.20,*г* приведена эвтектическая диаграмма с отсутствием взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии, т.е. на ней отсутствуют видимые области граничных твердых растворов на основе компонентов *A* и *B*.

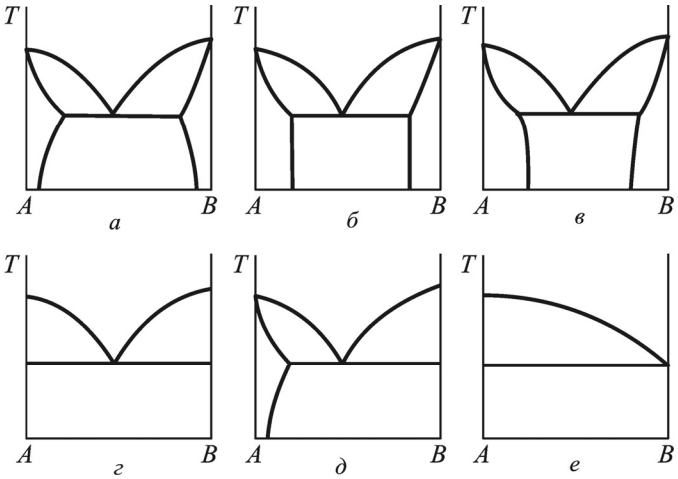


Рис. 6.20. Виды диаграмм фазового равновесия двухкомпонентной системы с эвтектическим равновесием

На самом деле в большинстве случаев существует малая взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии, но которую нельзя изобразить на диаграмме в принятом масштабе. Поэтому всегда следует ознакомиться с комментариями к таким диаграммам фазового равновесия. На рис. 6.20,*д* изображена эвтектическая диаграмма с наличием растворимости компонента *B* в компоненте *A* в

твердом состоянии и отсутствием растворимости компонента *A* в *B*. На рис. 6.20,*е* показана диаграмма фазового равновесия с так называемой вырожденной эвтектикой, где состав эвтектической точки совпадает с составом одного из компонентов, в данном случае компонента *B*.

Структурные составляющие. Надо строго разграничивать, чем фазы отличаются от *структурных составляющих*. Для этой цели, а также, чтобы подробно рассмотреть процессы кристаллизации и структурообразования, проанализируем эти процессы на примере эвтектической диаграммы, представленной на рис. 6.21, а особенность этой диаграммы состоит в том, что растворимость компонента *B* в *A* уменьшается с понижением температуры, а растворимость компонента *A* в *B* постоянна при изменении температуры.

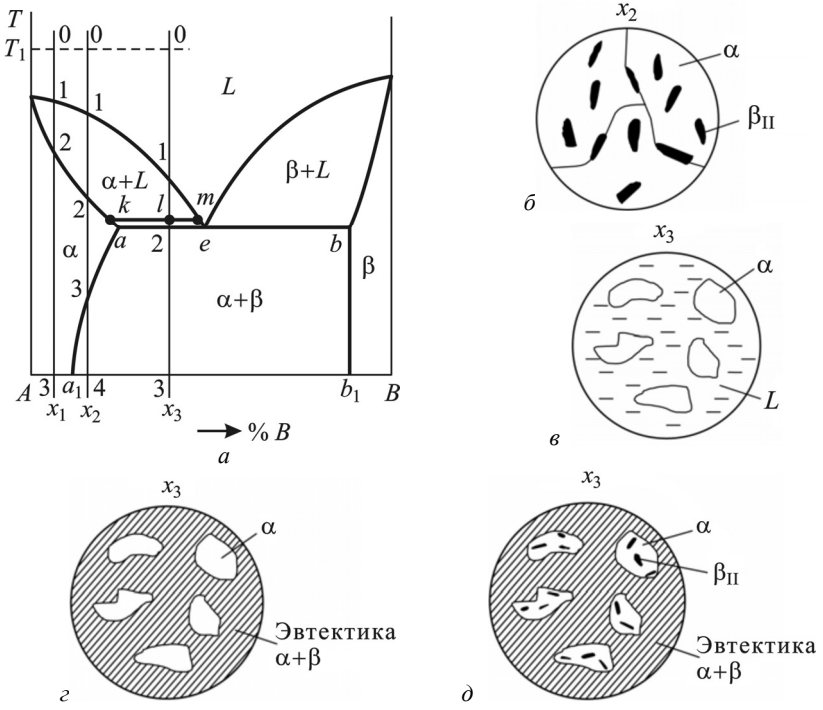


Рис. 6.21. Диаграмма фазового равновесия двухкомпонентной системы с эвтектическим равновесием (*а*) и схематические структуры некоторых сплавов: *б* – структура сплава x_2 в точке 4; *в* – структура (виртуальная) сплава x_3 в точке l; *г* – структура сплава x_3 в точке 2; *д* – структура сплава x_3 в точке 3

Рассмотрим сплав состава x_1, охлаждение которого начинается от температуры T_1 с точки 0. Процессы, происходящие в этом сплаве, протекают так же, как у сплавов, описываемых диаграммой фазового равновесия с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях. При охлаждении от точки 0 до точки 1 происходит охлаждение сплава в жидком состоянии. В точке 1 начинается кристаллизация с выделением α-кристаллов. При охлаждении в интервале температур от точки 1 до точки 2 происходит кристаллизация сплава с выделением α-кристаллов состава линии солидус. В точке 2 кристаллизация заканчивается. При охлаждении в интервале температур от точки 2 до точки 3 происходит охлаждение сплава в твердом состоянии. На кривой охлаждения этот сплав имеет две критические точки (перегибы), отвечающие соответственно температурам начала и конца кристаллизации (см. рис. 6.12).

Рассмотрим сплав состава x_2, охлаждение которого начинается от температуры T_1 (рис. 6.21,*а*). При охлаждении от точки 0 до точки *1* происходит охлаждение сплава в жидком состоянии. В точке *1* начинается кристаллизация с выделением α-кристаллов. При охлаждении в интервале температур от точки *1* до точки *2* происходит кристаллизация сплава с выделением α-кристаллов состава линии солидус, что можно записать, как $L \rightarrow \alpha$. В точке *2* кристаллизация заканчивается. При охлаждении в интервале температур от точки *2* до точки *3* происходит охлаждение сплава в твердом состоянии. Как только фигуративная точка сплава окажется на кривой сольвуса aa_1, граничный α-раствор состав точки *3* станет насыщенным относительно другого граничного β-раствора. Поэтому при дальнейшем понижении температуры до температуры точки *4* из α-кристаллов, изменяющих свой состав по кривой aa_1 в направлении от точки *3* к точке a_1, выделятся вторичные β-кристаллы, состав которых будет постоянен и соответствовать точке b_1, что можно записать, как $\alpha \rightarrow \beta_{II}$. При комнатной температуре α-кристаллы окажутся в равновесии с β-кристаллами. Относительные количества эти фаз можно определить по правилу отрезков. Количество α-кристаллов равно отношению отрезков $4b_1/a_1b_1$, а количество β-кристаллов определится отношением a_14/a_1b_1. На кривой охлаждения сплава x_2 видны три точки (рис. 6.19): две верхние точки отвечают температурам начала и конца кристаллизации α-твердого

раствора, а третья (нижняя) критическая точка – соответственно температуре начала выделения вторичных β-кристаллов. В структуре этого сплава под микроскопом можно различить кристаллы двух видов или две структурные составляющие: первичные α-кристаллы (основа сплава) и вторичные β_{II}-кристаллы (см. рис. 6.21,*б*). Следует отметить, что в результате охлаждения в точке 4 имеются: фазы α и β и структурные составляющие α и β_{II}. В данном конкретном случае имеется совпадение понятия фаз и структурных составляющих, поскольку каждая из его структурных составляющих – это одновременно α- и β-фазы. Однако это бывает не всегда, что и будет продемонстрировано на примере следующего сплава x_3.

Достаточно сложные превращения протекают в до- и заэвтектических сплавах, в которых помимо первичных α- или β-кристаллов, выделяется эвтектика $L_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$, а при охлаждении в твердом состоянии в интервале температур от T_e до комнатной из α-кристаллов выделяются вторичные β-кристаллы (это справедливо для данной диаграммы). Рассмотрим сплав состава x_3, охлаждение которого начинается от температуры T_1 (рис. 6.21,*а*). При охлаждении от точки 0 до точки 1 происходит охлаждение сплава в жидком состоянии. В точке 1 начинается кристаллизация с выделением α-кристаллов. При охлаждении в интервале температур от точки 1 до точки 2 происходит кристаллизация сплава с выделением α-кристаллов состава линии солидус, что можно записать, как $L \rightarrow \alpha$.

В точке 2 кристаллизация заканчивается. Но мы рассмотрим состояние сплава при температуре точки *l* (на несколько градусов выше температуры эвтектики T_e). Проведя коноду *klm* в этой точке, мы получим, что состав α-твердой фазы определяется точкой *k* (точнее ее проекцией на ось концентраций), а состав жидкой фазы – точкой *m*. Используя эту коноду как отрезок, применим правило отрезков для определения количества жидкой и твердой фаз в сплаве x_3 при температуре точки *l*. Количество α-твердой фазы равно отношению *lm*/*km* и численно составляет около 30 % сплава, а количество жидкой фазы равно отношению *kl*/*km* и соответственно составляет около 70 % сплава (см. рис. 6.21,*в*).

При охлаждении сплава x_3 до температуры эвтектики T_e происходит эвтектическая реакция $L_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$, и выделяется эвтектическая смесь кристаллов, однако в реакции принимает участие не

весь сплав, а только его 70 %, которые находятся в жидком состоянии. В результате после прохождения эвтектической реакции структура сплава в твердом состоянии представляет собой кристаллы α-твердого раствора (30 %) и эвтектику (α + β) в количестве 70 %. Схематически структура сплава x_3 в точке 2 при температуре T_e представлена на рис. 6.21,*г*. На схематических изображениях структур эвтектика обычно изображается мелкой штриховкой.

При охлаждении сплава x_3 от точки 2 до точки 3 происходит выделение β-кристаллов из α-кристаллов, т.е. β_{II} – *вторичная кристаллизация*. Это будет определяться увеличением количества β-фазы по правилу отрезков при охлаждении от точки 2 до точки 3. Структура сплава x_3 в точке 3 представлена на рис. 6.21,*д*. Под микроскопом в структуре этого сплава можно увидеть три структурные составляющие: первичные α-кристаллы, эвтектическую смесь (α + β) и выделения β_{II}-вторичных кристаллов внутри первичных α-кристаллов. Выделения β_{II}-фазы заметны в поле зрения металлографического микроскопа только внутри зерен α-фазы, хотя теоретически эти выделения должны иметь место также и в эвтектике (α + β). Вторичные кристаллы на фоне дисперсной эвтектической смеси α + β заметны не будут, поскольку они сольются с α- и β-кристаллами, образующими эвтектику. Однако их можно рассмотреть при исследованиях с использованием электронного микроскопа.

Таким образом, при комнатной температуре для данного сплава имеем:

- фазы: α и β;
- структурные составляющие: α, β_{II} и эвтектику (α + β).

На кривой охлаждения доэвтектического сплава x_3 (рис. 6.19) видны две критические точки: верхняя точка (перегиб) отвечает температуре начала кристаллизации α-твердого раствора, а нижняя (горизонтальная площадка) – соответствует температуре T_e кристаллизации эвтектики (α + β) и началу выделения β_{II} – вторичных кристаллов из α-кристаллов разного происхождения.

На кривой охлаждения эвтектический сплав *е* (рис. 6.19) имеет одну критическую точку (горизонтальную площадку) при температуре T_e, а в структуре одну – структурную составляющую эвтектику (α + β). Выделения вторичных фаз будут также не видны, так как их сравнительно немного, и они сольются с эвтектическими α- и

β-кристаллами. На рис. 6.22 приведены типичные микроструктуры литых эвтектических сплавов на примере сплавов Ag–Cu и Pb–Bi.

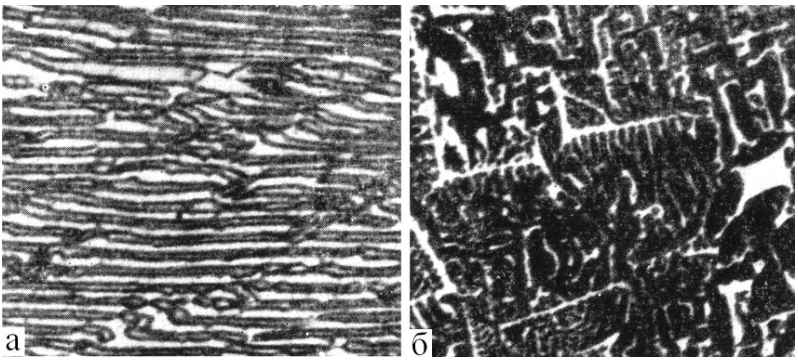


Рис. 6.22. Типичные микроструктуры литых эвтектических сплавов Ag–Cu (*а*) и Pb–Bi (*б*)

Если сравнить кривые охлаждения разных сплавов (см. рис. 6.19), то максимальную по величине горизонтальную площадку при температуре T_e, пропорциональную времени кристаллизации эвтектики $L_e \rightarrow \alpha_a + \beta_b$, имеет сплав эвтектического состава *e*. При переходе от этого сплава к сплавам, отвечающим по составу точкам максимальной растворимости, длина горизонтальных площадок на кривых охлаждения уменьшается до нуля, поскольку также до нуля уменьшается количество жидкости L_e в сплавах.

Треугольник Таммана. Если для нескольких до- и заэвтектических сплавов, например, *c*, *d*, *f* и *g* (рис. 6.23,*а*), отложить отрезки c_1c_2, d_1d_2, f_1f_2 и g_1g_2 (рис. 6.23,*б*), пропорциональные длинам горизонтальных площадок на кривых охлаждения, то через концы этих отрезков или точки c_1 и d_1, f_1 и g_1 можно провести прямые a_1e_1 и b_1e_1, которые пересекутся между собой в точке e_1, а с эвтектической горизонталью – соответственно, в точках a_1 и b_1. Вершина e_1 полученного треугольника отвечает сплаву с площадкой максимальной длины на кривой охлаждения, т.е. сплаву эвтектического состава, а вершины a_1 и b_1 – сплавам, соответствующим максимальной взаимной растворимости компонентов *A* и *B* в твердом состоянии.

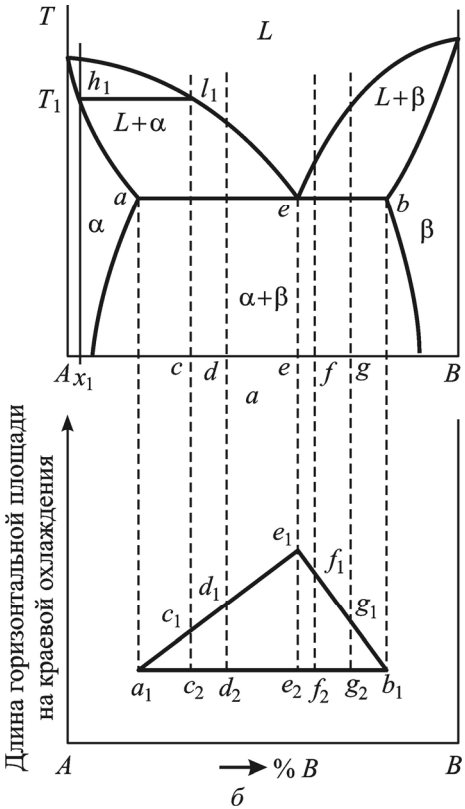


Рис. 6.23. Схематическое построение треугольника Таммана:
а – эвтектическая диаграмма,
б – треугольник Таммана

Полученный треугольник часто называют в научной литературе *треугольником Таммана* (по имени известного немецкого ученого). Построение этого треугольника можно использовать для ускоренного определения положения эвтектической точки *e* на горизонтали *ab* и концов горизонтали *a* и *b*. Точность построения такого треугольника зависит от многих факторов, в первую очередь от количества исследованных сплавов и аппаратурных условий снятия их кривых охлаждения.

Правило фаз. Применим правило фаз к диаграмме фазового равновесия с эвтектикой и ограниченной взаимной растворимостью компонентов *A* и *B* в твердом состоянии. В однофазных областях α, β и *L* число степеней свободы С = К – Ф + 1 = 2 – 1 + + 1 = 2, т.е. можно изменять концентрацию сплавов и одновременно температуру и оставаться в пределах однофазных областей.

В двухфазных областях $L+\alpha$, $L+\beta$ и $\alpha+\beta$ С = 2 – 2 + 1 = 1, это – моновариантное равновесие, т.е. можно менять только один из параметров (состав одной из фаз или температуру), а другой параметр будет от него зависим. Выберем состав твердой фазы x_1 (рис. 6.23,*а*), что будет соответствовать точке h_1 на кривой солидус при температуре T_1. Проведя коноду l_1h_1, получим состав жидкой фазы, который определяется точкой l_1. Таким образом, задавая

определенный состав одной из фаз, мы фиксируем строго определенные температуру и состав другой фазы. Изменение состава одной из фаз приводит к изменению температуры фазового равновесия и состава другой фазы, находящейся в равновесии с первой. Соответственно, задавая температуру фазового равновесия, мы фиксируем составы твердой и жидкой фаз, находящихся в равновесии при данной температуре. Изменяя значение температуры, мы тем самым изменяем составы фаз, находящихся в равновесии.

На горизонтальной эвтектической линии *aeb* в равновесии находятся три фазы и C = 2 – 3 + 1 = 0 (нонвариантное равновесие). Это означает, что нельзя изменять ни один параметр, не нарушив трехфазное равновесие.

Ретроградный солидус. Рассмотрим случай максимальной растворимости одного компонента в другом выше температуры трехфазного равновесия, получивший название *ретроградного солидуса*.

Вид участка фазовой диаграммы с ретроградным солидусом при трехфазном эвтектическом равновесии показан на рис. 6.24. Как видим, максимальная протяженность области твердого раствора на основе компонента *A*, отмеченная на кривой солидуса буквой *m*, отвечает температуре T_m, которая выше температуры трехфазного эвтектического равновесия. Необычность представленной картины заключается в том, что если рассматривать процесс охлаждения, например, сплава состава x_1, то оказывается, что после полного затвердевания жидкости состава l_1 при температуре T_1 в точке s_1 этот сплав в процессе дальнейшего охлаждения плавится при более низкой температуре в точке s_2 с выделением жидкости состава l_2, сопряженной с s_2 при температуре T_2.

С позиций геометрической термодинамики принципиальная возможность существования ретроградного солидуса никаких возражений не вызывает. На рис. 6.24,*б* и *в* показано положение кривых концентрационной зависимости потенциала Гиббса твердой и жидкой фаз при температурах T_m и T_2 (причем $T_m > T_2 > T_e$).

Как видим, положение фигуративных точек равновесных фаз на диаграмме *T–x* фиксируется однозначно путем проведения общих касательных a_1a_2 и $a_1'a_2'$ к кривым $G_m(x_B)$ фаз, находящихся в равновесии при каждой температуре. Понижение температуры от T_m до T_2 лишь смещает соответствующие кривые в область более вы-

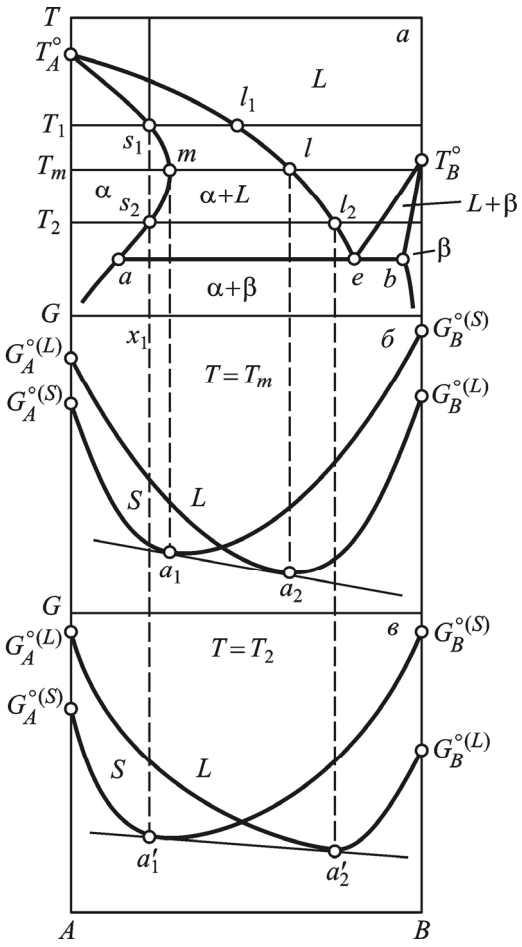


Рис. 6.24. Ретроградный солидус в системе эвтектического типа (*а*) и относительное расположение кривых концентрационной зависимости потенциала Гиббса твердой и жидкой фаз при различных температурах (*б*, *в*)

соких значений изобарно-изотермического потенциала в связи с общим ходом его температурной зависимости и увеличивает интервал концентраций между точками касания к кривым $G_m^{\alpha}(x_B)$ и $G_m^{L}(x_B)$. Однако видимых причин смещения кривых потенциала Гиббса растворов вдоль оси концентраций на основании только геометрической термодинамики указать нельзя. Следует отметить, что ретроградный характер солидуса возможен не только при эвтектическом, но и при других возможных трехфазных равновесиях в двухкомпонентной системе, так как характер трехфазного равновесия в принципе не связан с сущностью рассматриваемого явления. Важно только, чтобы область двухфазного равновесия между твердым и жидким растворами была нисходящей.

Диаграмма фазового равновесия с эвтектоидной реакцией. Как указывалось в п. 6.2.4, возможна реакция типа $\gamma \rightleftarrows \alpha + \beta$, которая называется *эвтектоидная*. Типичные диаграммы фазового рав-

новесия с нонвариантным эвтектоидным равновесием $\gamma_e \rightleftarrows \alpha_a + \beta_b$ приведены на рис. 6.25.

Как правило, для того, чтобы наблюдалась эвтектоидная реакция, необходимо, чтобы хотя бы один компонент *A* фазовой диаграммы (рис. 6.25,*б*) обладал *полиморфизмом*, т.е. способностью при разных температурах иметь различную кристаллическую структуру. На рис. 6.25,*а* представлена фазовая диаграмма, оба компонента *A* и *B* которой обладают полиморфизмом. Высокотемпературные модификации компонентов *A* и *B* образуют полную взаимную растворимость в твердом состоянии (γ-твердый раствор), который затем распадается по эвтектоидной реакции, образуя *эвтектоид* (α + β). Терминология, которая применяется к сплавам, лежащим слева и справа от эвтектоидного состава, аналогична той, которая применялась для сплавов в эвтектических системах. Сплавы, лежащие слева от эвтектоидной точки, называются *доэвтектоидными*, а справа – *заэвтектоидными*.

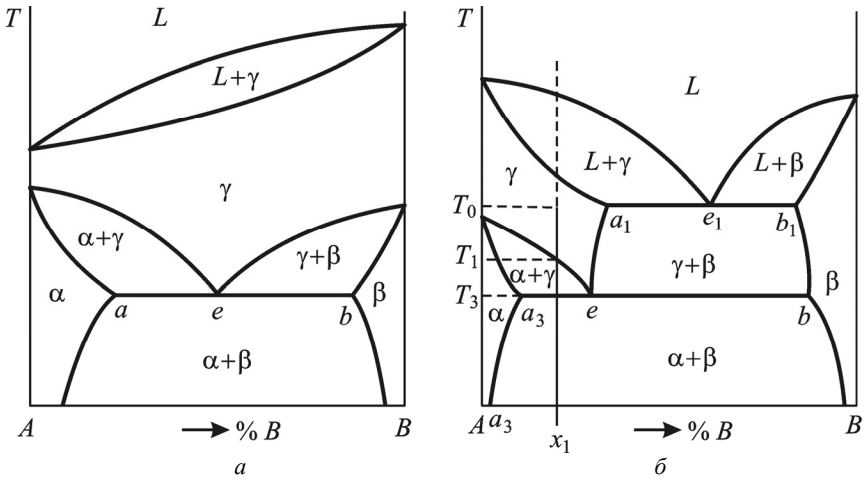


Рис. 6.25. Типичные диаграммы фазового равновесия с эвтектоидным равновесием

Рассмотрим охлаждение доэвтектоидного сплава состава x_1 (рис. 6.25,*б*) с температуры T_0, предполагая что при этой температуре было достигнуто фазовое равновесие и сплав состоит только из равновесных кристаллов γ-фазы. Снижение температуры до зна-

чения T_1 приведет к выделению первых кристаллов α-фазы. Поскольку зарождение выделяющихся фаз обычно стимулируется готовыми поверхностями и, в частности, границами зерен, следует ожидать, что первые α-кристаллы будут появляться преимущественно на границах зерен исходной γ-фазы, что и наблюдается на практике. По мере охлаждения кристаллы α-фазы растут, а их состав изменяется вдоль α-границы α + γ области до тех пор, пока не будет достигнут состав α_3 при эвтектоидной температуре T_3. Одновременно γ-фаза, если она полностью отвечает требованиям равновесия, должна изменять свой состав вдоль γ-границы α + γ области, пока не будет достигнут эвтектоидный состав *е*. Все оставшееся по правилу отрезков количество γ-фазы должно теперь превратиться в эвтектоидную составляющую. Следует отметить, что скорость реакций в твердом состоянии чрезвычайно мала, что делает достаточно сложным достижение равновесного состояния при прохождении таких реакций. Это надо учитывать при рассмотрении для практических целей диаграмм фазового равновесия с эвтектоидной реакцией.

Процессы, происходящие в сплавах при ускоренном охлаждении. Условия равновесного затвердевания на практике достаточно часто не соблюдаются, поскольку для восстановления равновесных составов фаз при каждом понижении температуры сплава требуется весьма большое время. Это восстановление равновесия может быть достигнуто только при диффузии атомов *A* и *B* в обеих фазах и через поверхность, разделяющую твердую и жидкую фазы. Поскольку диффузия, особенно в твердом состоянии, протекает медленно, истинное равновесие может устанавливаться при охлаждении сплава лишь при условии, что скорость охлаждения бесконечно мала.

Поэтому если охлаждение сплава протекает с обычными скоростями, следует ожидать *определенных отклонений от равновесного затвердевания*. При рассмотрении приведенной ниже части диаграммы фазового равновесия с областями существования фаз: *L*, α, *L*+α (рис. 6.26) принимается, что однородность, соответствующая равновесию, поддерживается только в жидкой фазе, но не в твердой, где скорость диффузии много меньше.

Рассмотрим сплав состава x при температуре T_1, при которой начинается кристаллизация с выделением кристаллов α. Проведя коноду при этой температуре, получим, что состав первых кристаллов α-фазы определяется точкой α_1 на кривой солидус, а ее проекция на ось концентраций даст значение x_1. Состав жидкой фазы в начале кристаллизации будет определяться точкой L_1 на кривой ликвидус. При последующем охлаждении сплава состав

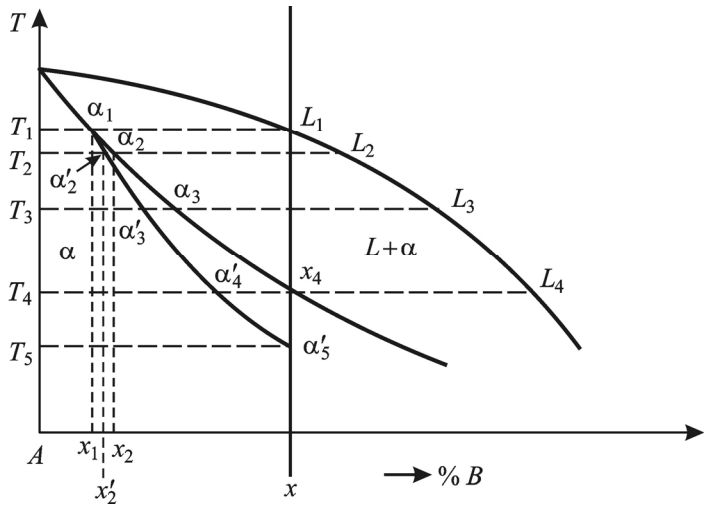


Рис. 6.26. Изменение положения линии солидус при ускоренной кристаллизации сплава x

жидкости изменится до L_2, а состав твердой фазы, образовавшейся при охлаждении от температуры T_1 до T_2, должен определяться на линии солидус точкой α_2 и на оси концентраций иметь значение x_2, т.е. $x_1 \to x_2$. Однако отдельные порции твердой фазы, которые образовывались при температурах, превышающих T_2, фактически не изменили своего первоначального состава, и средний состав всей твердой фазы будет соответствовать точке α'_2. Таким образом, значение состава твердой фазы x'_2 должно находиться между значениями x_1 и x_2, т.е. $x_1 > x'_2 > x_2$. При падении температуры до T_3 средний состав твердой фазы все более и более будет отклоняться от равновесного и при T_3 станет α'_3, а не α_3. В идеальных услови-

ях затвердевание должно было бы закончиться при T_4. Однако при этой температуре состав твердой фазы еще не достиг среднего состава сплава, и некоторая часть жидкости должна остаться. Относительные количества жидкости могут быть получены, если при температуре T_4 мы проведем коноду, которую используем для применения правила отрезков:

$$\% \text{ твердой фазы} = (x_4 L_4 / \alpha'_4 L_4) \cdot 100 = 80\ \%,$$

$$\% \text{ жидкой фазы} = (\alpha'_4 x_4 / \alpha'_4 L_4) \cdot 100 = 20\ \%.$$

Поэтому затвердевание продолжается до более низких температур, и выделяющаяся при этом твердая фаза богаче компонентом *B*, чем первоначальный сплав состава *x*. Наконец, при T_5 средний состав твердой фазы α'_5 совпадает со средним составом сплава *x*, и затвердевание сплава завершается.

Для неравновесного затвердевания характерно увеличение температурного интервала, в котором присутствуют одновременно твердая и жидкая фазы, а также сохранение в затвердевшем сплаве концентрационной неоднородности. Если уменьшить скорость охлаждения, то отклонения составов твердой фазы от среднего будут меньше. Увеличение скорости диффузии в твердом состоянии также приведет к уменьшению отклонения от равновесия. Началу затвердевания сплавов обычно предшествует переохлаждение: жидкость охлаждается без затвердевания до температуры ниже L_1. Когда это происходит, первые порции твердой фазы могут иметь состав, близкий к среднему составу сплава, т.е. α_1. Однако выделение *скрытой теплоты кристаллизации* обычно снова повышает температуру (происходит явление *рекалесценции*), так что сравнительно небольшая степень начального переохлаждения имеет повидимому слабое влияние на общий ход затвердевания.

Затвердевание сплава начинается с появления малых твердых частиц – зародышей, которые содержат больше тугоплавкого компонента, чем все последующие порции твердой фазы. Вокруг этих кристаллитов – зародышей последовательно отлагаются слои твердой фазы, причем каждый следующий слой несколько богаче более легкоплавким компонентом, чем предыдущий. После полного затвердевания сплав имеет *ликвационную структуру*, состоящую из участков, центральная часть которых, имеющая более высокую температуру плавления, окружена низкоплавким материалом.

Большинство металлов затвердевает с образованием древовидных кристаллов, называемых *дендритами*, ветви которых по мере затвердевания утолщаются, и число этих ветвей увеличивается до тех пор пока весь объем сплава не заполнится твердой фазой. Ликвационная структура в большинстве сплавов повторяет строение дендритов. Такую ликвацию иногда называют *дендритной ликвацией* (см. п. 7.3.2).

Если мы проводим охлаждение сплавов в эвтектической системе с высокой скоростью, сходной с теми значениями, которые использовали при рассмотрении случая на рис. 6.26, то изменению подвергнется не только солидус (рис. 6.27).

За счет кристаллизации α-фазы при более низких температурах ее окончательное затвердевание будет происходить при температурах, близких к температуре эвтектики, и левая граница эвтектической линии сдвинется влево в положение a_1. Кроме этого следует учитывать, что в случае вторичной неравновесной кристаллизации наблюдается значительное переохлаждение и запаздывание диффузионных процессов. С увеличением скорости охлаждения выделение избыточной фазы будет начинаться при более низкой температуре и количество выделяющихся кристаллов избыточной β-фазы будет меньше. Можно говорить, что твердый раствор оказывается пересыщенным. Линия ограниченной растворимости компонента *B* в компоненте *A* при этом переместится в положение a_1k_1. При повышении скорости охлаждения можно добиться, чтобы не было выделений второй β-фазы, т.е. чтобы не происходила вторичная кристаллизация. Линия ограниченной растворимости компонента *B* в *A* в этом

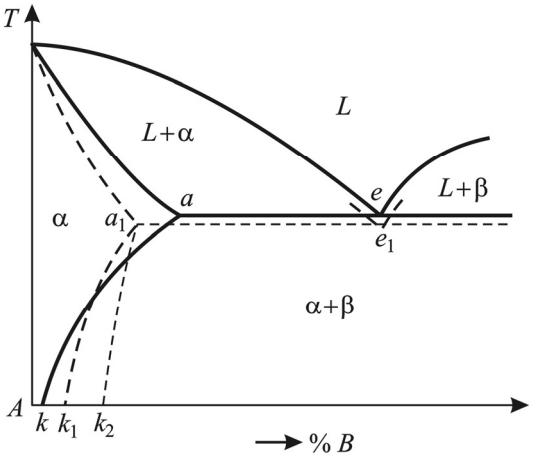


Рис. 6.27. Вид диаграммы фазового равновесия эвтектического типа при ускоренном охлаждении сплавов

случае может переместиться в положение a_1k_2 и диаграмма фазового равновесия примет вид, показанный на рис. 6.27. Эти возможные видоизменения диаграмм фазового равновесия при их построении в неравновесных условиях или при их использовании в неравновесных условиях необходимо учитывать на практике.

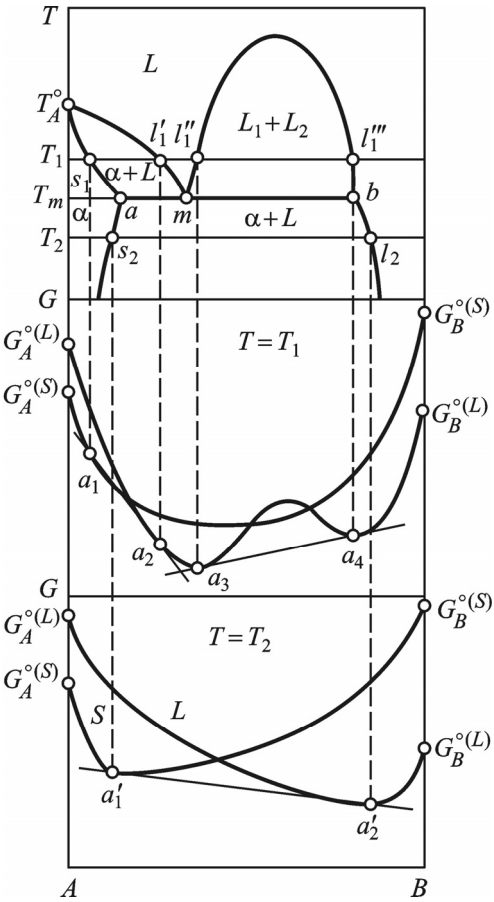


Рис. 6.28. Диаграмма фазового равновесия монотектического типа и концентрационная зависимость потенциала Гиббса жидких и твердых растворов при температурах T_1 и T_2

6.2.6. Диаграммы с монотектическим и монотектоидным равновесиями

Важными реакциями эвтектического типа является *монотектическая реакция* $L_1 \rightleftarrows L_2 + \alpha$, т.е. $L_m \rightleftarrows L_b + \alpha_a$, в которой жидкая фаза при понижении температуры распадается на твердую фазу и новую жидкую фазу и *монотектоидная* $\gamma_1 \rightleftarrows \gamma_2 + \alpha$, т.е. $\gamma_m \rightleftarrows \gamma_b + \alpha_a$, в которой все три фазы твердые. В некотором интервале температур и концентраций две жидкости, например масло и вода, не смешиваются и являются отдельными фазами.

Соответствие монотектической системы правилу фаз и другим термодинамическим принципам обосновывается так же, как это было сделано для диаграммы фазового равновесия с эвтектическим

равновесием, поскольку рассмотрение возможных вариантов равновесия с учетом иного агрегатного состояния фаз в двухкомпонентной системе с позиций геометрической термодинамики практически ничего принципиально нового не содержит. Это положение наглядно иллюстрируется на примере трехфазных равновесий с участием двух жидких фаз.

Наличие двух жидких фаз в двухкомпонентной системе сопряжено с разрывом растворимости в определенном концентрационном диапазоне и появлением двухфазного равновесия $L_1 \rightleftarrows L_2$, которое характеризуется на диаграмме фазового равновесия $T - x$ куполом расслаивания, показанным на рис. 6.10. В случае, когда превращающейся является одна жидкая фаза, а образующимися твердая и другая жидкая фазы, формируется монотектическое трехфазное равновесие (рис. 6.28). В случае монотектического равновесия жидкая фаза L_1 занимает промежуточное положение по составу между твердым раствором α (или β) и жидкой фазой L_2. Если температура плавления компонента A выше, чем у компонента B, то температура трехфазного монотектического равновесия T_m занимает промежуточное положение между этими температурами плавления.

Рассматривая горизонталь монотектического трехфазного равновесия *amb* по аналогии с описанными выше эвтектическим равновесием как сочетание трех конод, получим картину относительного расположения кривых концентрационной зависимости потенциала Гиббса трех равновесных фаз, аналогичную показанной на рис. 6.17. Следовательно, увеличение температуры выше монотектической, должно приводить к стабилизации двух двухфазных равновесий $L \rightleftarrows \alpha$ и $L_1 \rightleftarrows L_2$. Понижение температуры ниже монотектической горизонтали должно способствовать стабилизации равновесия $\alpha \rightleftarrows L$.

Принимая во внимание расслоение в жидкости и учитывая, что при определенном перегреве две жидкие фазы перейдут в одну, вместо двух кривых концентрационной зависимости G, использованных для эвтектической системы, в данном случае достаточно одной кривой для жидкой фазы – типа показанной на рис. 6.10. При этом относительные перемещения соответствующих участков этой кривой и кривой $G^{\alpha} = f(x_B)$ при изменении температуры пол-

ностью аналогичны наблюдаемым в эвтектической системе. Таким образом, с позиций геометрической термодинамики монотектическое трехфазное равновесие аналогично эвтектическому.

Рассмотрим некоторые процессы, происходящие в сплавах диаграммы с монотектическим равновесием (рис. 6.29).

На данной диаграмме введена эвтектическая реакция при низких температурах для того, чтобы довести диаграмму до температур, где все фазы являются твердыми. Терминология, применяемая для монотектических систем, аналогична применяемой для описания эвтектических: *точка m называется монотектической*, линия *amb-изотермой монотектической реакции*, *или монотектической линией*. Граница области существования $L_1 + L_2$ называется границей жидкой несмешиваемости (или расслоения), а точка *c*, находящаяся на вершине купола, – критической точкой.

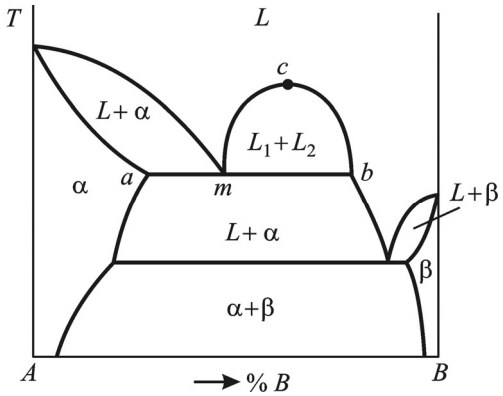


Рис. 6.29. Диаграмма фазового равновесия монотектического типа

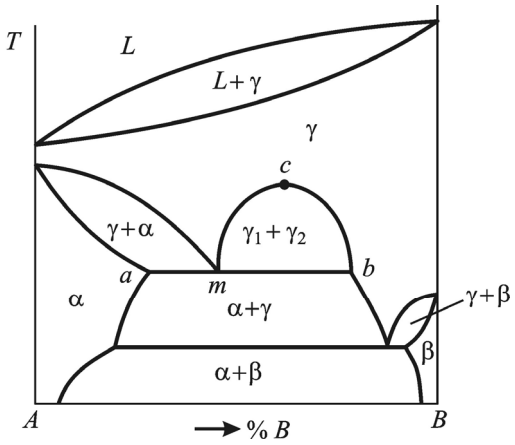


Рис. 6.30. Диаграмма фазового равновесия с монотектоидной реакцией

Процессы, происходящие в сплавах этой системы, а также монотектоидной системы при охлаждении, принципиально не отличаются от аналогичных процессов, происходящих в диаграмме эвтектического типа (см. рис. 6.21).

Пример диаграммы фазового равновесия с монотектоидным равновесием приведен на рис. 6.30.

6.2.7. Диаграмма с метатектическим равновесием

Реакция на линии *amb* (рис. 6.31) называется *метатектической* и записывается в виде: $\gamma \rightleftarrows \alpha + L$. Метатектический переводится по-гречески дословно как «плавящийся после». Очень редко в иностранной научной и учебной литературе это равновесие называют кататектическим, что в переводе означает «плавящийся ниже».

Особенность диаграммы с метатектической реакцией состоит в том, что при охлаждении некоторые сплавы этой системы (в интервале концентраций компонента *B* в % от *k* до *m*) вначале переходят в твердое состояние, а затем частично в жидкое. В интервале концентраций от *a* до *m* это происходит за счет метатектической реакции, а в интервале концентраций от *k* до *m* за счет наклона линии ограниченной растворимости.

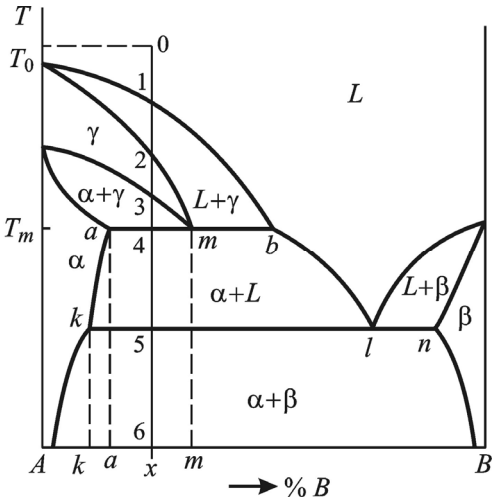


Рис. 6.31. Диаграмма фазового равновесия с метатектической реакцией

Подробнее остановимся на структурообразовании в сплаве *x* при охлаждении из жидкого состояния от точки 0 (температура T_0). При охлаждении от точки 0 до точки 1 будет происходить охлаждение сплава в жидком состоянии. В точке 1 начнется процесс кристаллизации с выделением кристаллов γ-фазы, в интервале температур от точки 1 до точки 2 будет продолжаться процесс кристаллизации с выделением кристаллов γ-фазы, и в точке 2 процесс кристаллизации будет завершен. При охлаждении от точки 2 до точки 3 будет происходить охлаждение твердого сплава, состоящего из кристал-

лов γ-фазы. В точке 3 при охлаждении начнется выделение кристаллов α-фазы из γ-фазы. При охлаждении от точки 3 до точки 4 будет происходить вторичная кристаллизация с выделением твердых кристаллов α-фазы из γ-фазы: $\gamma \rightarrow \alpha_{II}$. Перед началом метатектической реакции можно подсчитать количество α- и γ-фаз.

При температуре T_m происходит метатектическая реакция $\gamma_m \rightarrow$ $\rightarrow \alpha_a + L_b$, в которую вовлекается все существующее количество γ-фазы, т.е. сплав частично расплавляется. Количество образовавшейся жидкости L нетрудно рассчитать, поскольку мы знаем количество γ-фазы перед началом метатектической реакции и количество жидкости, образовавшейся по этой реакции. В нашем случае количество жидкости будет не менее 20 % от массы сплава. При охлаждении сплава в интервале температур от точки 4 до точки 5 будет происходить охлаждение сплава x с кристаллизацией и незначительным выделением α-фазы из жидкости, что обусловлено взаимными наклонами кривых bl и ak. При температуре точки 5 происходит эвтектическая реакция $L \rightarrow \alpha + \beta$, в результате которой заканчивается процесс кристаллизации, и далее при охлаждении от точки 5 до точки 6 происходит процесс охлаждения сплава в твердом состоянии. При этом возможны процессы вторичной кристаллизации $\alpha \rightarrow \beta_{II}$ и $\beta \rightarrow \alpha_{II}$, вследствие различных наклонов линий ограниченной растворимости компонентов B в A и A в B.

6.2.8. Диаграммы с перитектическим и перитектоидным равновесиями

Эвтектическое превращение в двойной системе заключается в распаде раствора при охлаждении на две другие фазы; *перитектическое превращение*, наоборот, представляет собой процесс образования одной фазы за счет взаимодействия двух других фаз, полностью или частично исчезающих при этом. Эта реакция записывается следующим образом:

$$\alpha + L \rightleftarrows \beta \quad \text{или} \quad \beta + L \rightleftarrows \alpha.$$

Построение диаграммы фазового равновесия с перитектической реакцией будет рассмотрено на примере двух диаграмм перитектического типа (рис. 6.32 и 6.33).

Если в системе имеется трехфазное перитектическое превращение, то можно конкретно судить об его расположении по температуре относительно точек плавления компонентов, т.е. температура трехфазного перитектического превращения будет занимать промежуточное положение между температурами плавления *A* и *B*. Следовательно, рассматривая вопрос о фазовых соотношениях в двухкомпонентной системе при трехфазном перитектическом превращении, мы можем нанести на диаграмму *T–x* положение перитектической горизонтали и обозначить температуры плавления компонентов *A* и *B*. Положение перитектической горизонтали обосновано при помощи кривых концентрационной зависимости потенциала Гиббса (см. рис. 6.17).

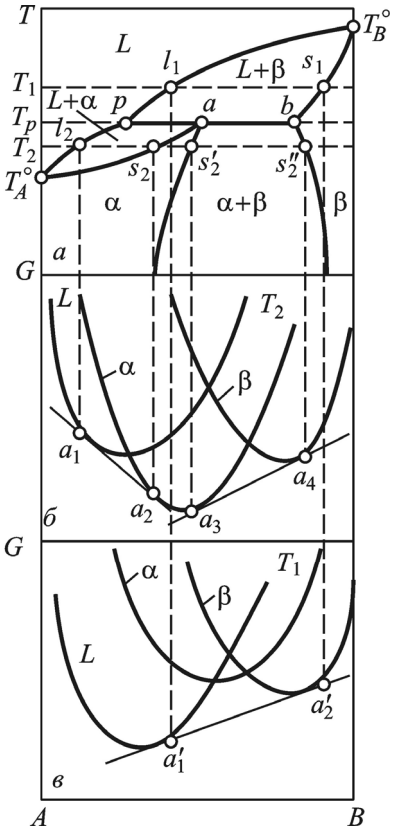


Рис. 6.32. Диаграмма фазового равновесия перитектического типа (*а*) и концентрационная зависимость потенциала Гиббса жидких и твердых растворов при температурах T_1 и T_2 (*б* и *в*)

Анализ физико-химической сущности трехфазного перитектического равновесия дает основание считать, что оно так же, как и эвтектическое трехфазное равновесие, представляет собой сочетание тех же трех двухфазных равновесий $L \rightleftarrows \alpha$, $L \rightleftarrows \beta$ и $\alpha \rightleftarrows \beta$, однако в данном случае промежуточное по составу положение занимает α-фаза, тогда как в случае эвтектического превращения это положение занимала жидкая фаза. Естественно, что роль α-фазы при перитектическом превращении существенно иная, поскольку жидкая фаза в случае эвтектического превращения является превращающейся, а α-фаза – образующейся. Поэтому при охлаждении ниже температуры пери-

тектического превращения α-фаза стабилизируется, тогда как жидкая фаза при охлаждении ниже температуры эвтектики исчезает. Это, по существу, обусловливает характер смещения концентрационной зависимости кривой изобарно-изотермического потенциала α-фазы при изменении температуры относительно перитектической горизонтали.

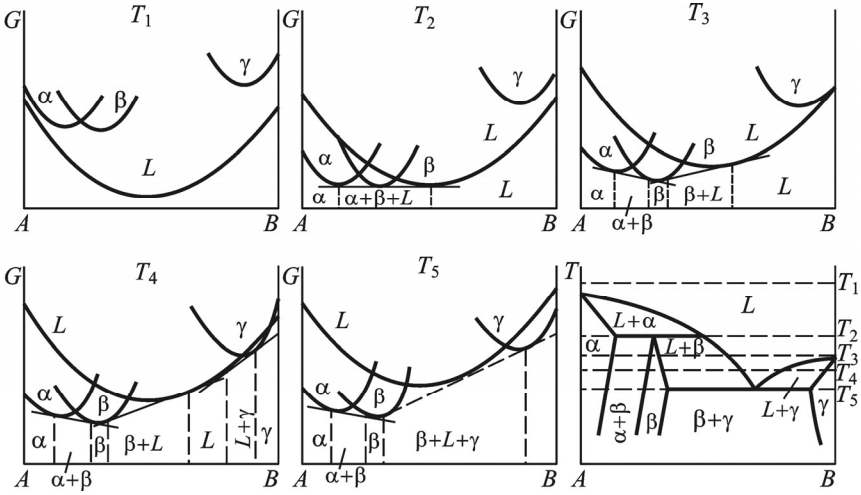


Рис. 6.33. Кривые потенциала Гиббса жидких и твердых растворов при температурах T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 и диаграмма фазового равновесия с образованием промежуточной фазы по перитектической реакции

Учитывая сказанное, перитектическую горизонталь *pab* можно рассматривать как совокупность трех конод *pb*, *pa* и *ab*, что отчетливо видно по наличию общей касательной к кривым изобарно-изотермического потенциала всех трех фаз на рис. 6.17.

Можно сделать заключение, что с ростом температуры выше T_p будет стабилизироваться двухфазное равновесие $L \rightleftarrows \beta$, тогда как при понижении температуры ниже T_p в соответствующих концентрационных диапазонах стабильными будут два других двухфазных равновесия $L \rightleftarrows \alpha$ и $\alpha \rightleftarrows \beta$.

На диаграмме потенциал Гиббса – состав (см. рис. 6.32) это будет выражаться в относительном смещении кривых концентрационной зависимости G для каждой из рассматриваемых фаз. По-

скольку α-фаза является образующейся при охлаждении, кривая потенциала Гиббса этой фазы в случае понижения температуры, например до T_2 (рис. 6.32,*а*), сместится вниз, так что минимум этой кривой окажется ниже минимума, по крайней мере, одной из кривых концентрационной зависимости G для двух других фаз (рис. 6.33,*б*). При повышении температуры, например, до T_1 (рис. 6.32,*а*), кривая $G^{\alpha} = f(x_B)$ сместится вверх так, как это показано на рис. 6.32,*в*. Учитывая изложенные соображения об относительном расположении кривых $G = f(x_B)$ для трех фаз, составляющих перитектическое равновесие, при повышении и понижении температуры следует в каждом случае для определения составов равновесных фаз проводить возможные общие касательные к кривым концентрационной зависимости потенциалов Гиббса соответствующих фаз. Проектируя составы, отвечающие точкам касания a_1' и a_2' к температуре T_1 на диаграмме $T - x$, получим фиксированное положение коноды $l_1 s_1$, определяющей сопряженные точки на кривых ликвидуса и солидуса при данной температуре. Аналогично при других температурах в интервале $T_p - T_B^{\circ}$ можно воспроизвести целиком кривые ликвидуса и солидуса, ограничивающие область двухфазного равновесия $L \rightleftarrows \beta$.

При температуре $T_2 < T_p$ относительное расположение кривых концентрационной зависимости потенциала Гиббса таково (см. рис. 6.32,*б*), что к ним можно провести две общие касательные a_1–a_2 и a_3–a_4. Проектируя общую касательную a_3–a_4 к температуре T_2 на диаграмме T–x, получим положение коноды $s_2' - s_2''$, определяющей составы равновесных фаз α и β при данной температуре. Изменяя температуру в пределах между T_p и T_A, можно описанным путем воспроизвести кривые ликвидуса и солидуса, ограничивающие интервал устойчивости двухфазного равновесия $\alpha \rightleftarrows L$, и соответствующие участки кривых сольвуса, ограничивающие положение области двухфазного равновесия $\alpha \rightleftarrows \beta$. В результате описанных построений на плоскости T–x воспроизводится диаграмма фазового равновесия перитектического типа (рис. 6.32,*а*), которая наряду с эвтектической является важнейшей типовой диаграммой, поскольку иллюстрирует одно из главных типовых сочетаний трехфазного равновесия с соответствующими двухфазными.

На рис. 6.33 показано построение комплексной диаграммы фазового равновесия с образованием промежуточной фазы по перитектической реакции $L + \alpha \rightleftarrows \beta$. На этом рисунке представлена связь между перитектической реакцией и кривыми потенциала Гиббса, особенно при температурах T_3 и T_4.

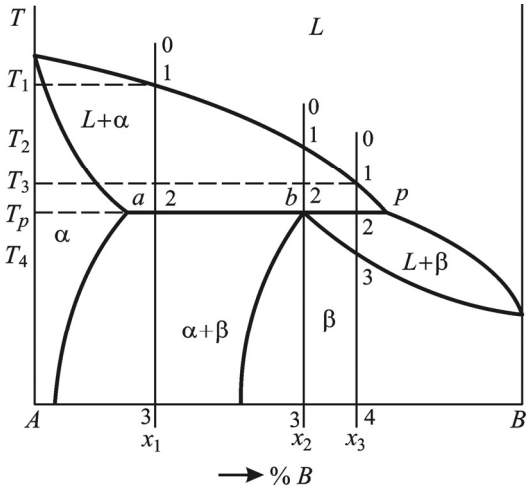


Рис. 6.34. Диаграмма фазового равновесия перитектического типа

Рассмотрим процессы при охлаждении сплавов на диаграмме перитектического типа (рис. 6.34). В частности, рассмотрим ход затвердевания перитектического сплава состава x_2. При охлаждении из полностью жидкого состояния кристаллизация начинается по достижении кривой ликвидус при температуре T_2, при которой начинают образовываться кристаллы α-фазы.

Состав жидкости по мере уменьшения температуры перемещается вниз по линии ликвидус. Состав α-фазы, изменяющейся вдоль линии солидус, достигает точки a, а состав жидкой фазы будет определяться точкой p. При температуре T_p происходит перитектическая реакция: $\alpha_a + L_p \rightarrow \beta_b$. В условиях равновесия затвердевание должно быть завершено изотермически, и вся α-фаза, равно как и жидкость, будут исчерпаны.

Если состав сплава взят левее перитектической точки, например x_1, то в этом случае α-фаза не будет полностью израсходована на образование β-фазы. Если состав сплава лежит правее перитектической точки, например сплав состава x_3, то после перитектической реакции будет оставаться избыток жидкости, количество которой легко рассчитывается по правилу отрезков. В интервале температур происходит полная кристаллизация с выделением кристаллов β-фазы.

Следует отметить, что при затвердевании в реальных условиях перитектических сплавов отмечаются существенные отклонения от равновесия. Это вызвано тем, что продукт реакции β-фаза обязательно образуется на поверхности раздела между α-фазой и жидкостью, становясь препятствием для диффузии, которая необходима для продолжения реакции (рис. 6.35).

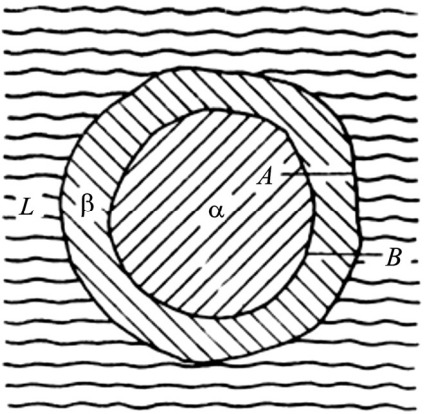


Рис. 6.35. Схема перитектической реакции между первичной α-фазой и жидкостью *L* с образованием оболочки β-фазы. Реакция развивается благодаря диффузии атомов *A* наружу, а атомов *B* – внутрь, сквозь оболочку

Чтобы превратить α-фазу в β-фазу, атомы должны диффундировать из α-фазы и заменяться атомами B, которые по необходимости должны поступать из жидкости. Все эти атомы должны пройти через β-зону. По мере утолщения β-слоя расстояние, на которое должны транспортироваться эти атомы, увеличивается. Таким образом, первый слой β-фазы образуется быстро, но его рост идет с убывающей скоростью, так что часто реакция оказывается незавершенной даже после того, как температура упала ниже перитектической и стала настолько низкой, что дальнейшая диффузия практически исключена. Поэтому сплавы, участвующие в перитектической реакции, чрезвычайно склонны к ликвации и химическая неоднородность наблюдается и в α-, и в β-фазах.

Нужно отметить, что хотя и эвтектические и перитектические структуры состоят из двух фаз, они легко различаются по внешнему виду, так как перитектика не имеет двухфазных составляющих, и в перитектическом сплаве ликвированными могут быть обе фазы.

Перитектоидная реакция относится к перитектической так же, как эвтектоидная реакция относится к эвтектической. В перитектоидной реакции участвуют только твердые фазы: $\gamma + \alpha \rightleftarrows \beta$. Примеры диаграмм с *перитектоидным превращением* приведены на рис. 6.36.

На рис. 6.36,*а* приведена диаграмма с перитектоидной реакцией при температуре T_1, обязательным условием существования которой является полиморфизм компонентов *A* и *B*. На рис. 6.36,*б* приведена диаграмма с перитектической реакцией $\gamma + L \rightleftarrows \alpha$ при температуре T_1 и перитектоидной реакцией $\gamma + \alpha \rightleftarrows \beta$ при температуре T_2. В результате перитектоидной реакции образуется промежуточное соединение с областью гомогенности β. (О промежуточных соединениях и связанной с ними терминологией будут приведены данные в п. 6.2.10 этой главы).

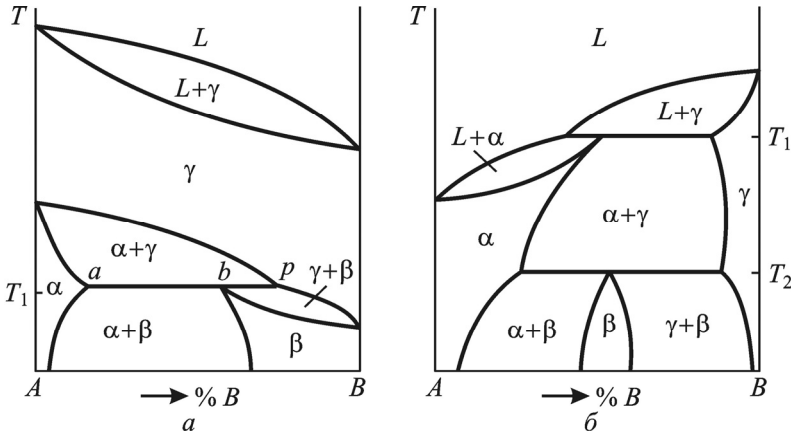


Рис. 6.36. Примеры диаграмм фазового равновесия с перитектоидным превращением при температуре T_1 (*а*) и T_2 (*б*)

Хотя перитектоидная реакция является обычной для металлических систем, среди технических сплавов она встречается достаточно редко и опытных данных о ее поведении мало. Основываясь на подобии перитектоидной и перитектической реакций можно ожидать, что перитектоидное превращение будет очень медленным. Реакция между высокотемпературными α- и γ-фазами при охлаждении должна протекать на межфазовой границе, где должен образовываться слой низкотемпературной β-фазы. Для продолжения реакции необходима диффузия через растущий слой β при относительно низкой температуре, где скорости диффузии малы. Поэтому можно ожидать, что по достижении комнатной температуры превращение будет неполным. Имеющиеся экспериментальные дан-

ные указывают на существование ряда дополнительных трудностей при прохождении перитектоидной реакции. Во-первых, превращение может проходить через серию нестабильных состояний, которые изменяют его механизм и скорость. Во-вторых, кристаллографические факторы, влияющие на направление диффузии и рост фаз, могут влиять на морфологию продуктов реакции. Имеются доказательства, что состав низкотемпературной β-фазы так мало отличается от состава одной из высокотемпературных фаз, что роль диффузии в процессе превращения становится очень малой. Все это способствует образованию ликвационных структур.

6.2.9. Диаграмма с синтектическим равновесием

Аналогично монотектической разновидности эвтектики существует являющаяся разновидностью перитектики *синтектическая реакция* $L_1 + L_2 \rightleftarrows \alpha$. Построение диаграммы фазового равновесия синтектического типа с использованием концентрационной зависимости потенциала Гиббса приведено на рис. 6.37.

Фиксированное положение линий фазового равновесия в этой системе устанавливается в принципе так же, как в случае систем эвтектического и перитектического типов, при помощи кривых концентрационной зависимости потенциала Гиббса при различных температурах.

Рассмотрим точно так же синтектическое трехфазное равновесие, когда две жидкие фазы L_1 и L_2 являются превращающимися, а α-твердый раствор – образующийся. Приходим к заключению, что, во-первых, горизонталь трехфазного синтектического равновесия pdq расположена выше температуры плавления наиболее тугоплавкого компонента (например, A), а во-вторых, нагрев выше температуры синтектического трехфазного равновесия T_s приводит к стабилизации двухфазного равновесия $L_1 \rightleftarrows L_2$, а охлаждение ниже T_s стабилизирует двухфазные равновесия $L_1 \rightleftarrows \alpha$ и $L_2 \rightleftarrows \alpha$.

При этом относительное расположение кривой $G^{\alpha} = f(x_B)$ и соответствующих участков единой кривой $G^{L} = f(x_B)$ при синтектической температуре аналогично показанному на рис. 6.17,*б*. И расположение кривых выше и ниже этой температуры воспроизводит картину, представленную на рис. 6.32,*б* и *в* для пери-

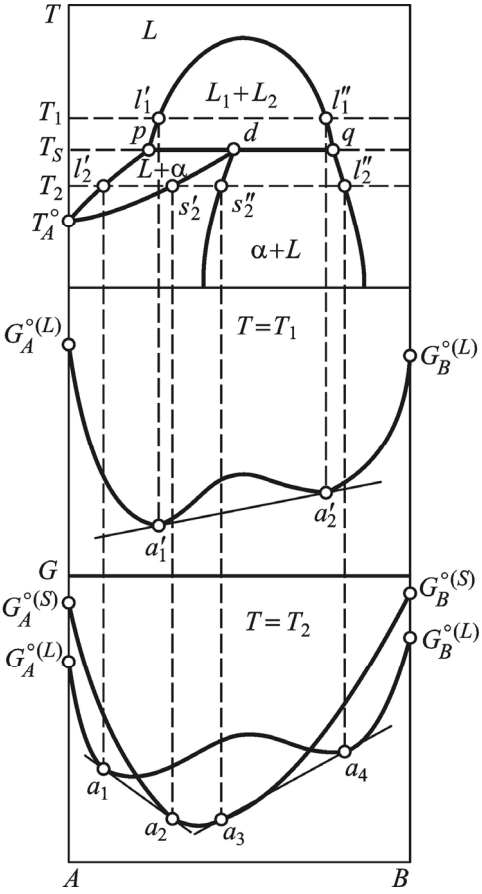


Рис. 6.37. Диаграмма фазового равновесия синтектического типа и концентрационная зависимость потенциала Гиббса жидких и твердых растворов при температурах T_1 и T_2

тектической системы. Таким образом, синтектическое трехфазное равновесие с позиций геометрической термодинамики является аналогом перитектического. Отличие заключается только в агрегатном состоянии одной из трех фаз, участвующих в равновесии. В итоге общая картина фазового равновесия в окрестностях синтектической горизонтали *p*d*q* может быть представлена так, как показано на рис. 6.37.

На рис. 6.38 представлен пример реальной диаграммы фазового равновесия с синтектической реакцией $L_1 + L_2 \rightleftarrows \gamma$ ($L_a + L_b \rightleftarrows \gamma_s$) на линии *asb*, в результате которой образуется промежуточное соединение γ переменного состава. Диаграмма дополнена двумя эвтектическими реакциями, это сделано произвольно и с синтектическим равновесием никак не связано. Ограниченная растворимость компонентов *A* и *B* в жидком состоянии изображается ветвями *ak* и *bk* кривой расслоения *akb*. В реальных металлических сплавах синтектическая реакция встречается достаточно редко, однако следует отметить, что на основе компонентов *A* и *B* образуются граничные α- и β-растворы небольшой протяженности. Точка *k* на вершине

купола расслоения называется *критической*. Анализ процессов кристаллизации различных сплавов не должен представлять особых трудностей, если читатель внимательно ознакомился с процессами кристаллизации сплавов, разобранными в пп. 6.2.1–6.2.8. Следует, однако, отметить, что при кристаллизации γ-фаза будет образовываться на межфазовой границе между жидкими слоями и будет препятствовать дальнейшей реакции, в результате чего заметный γ слой сможет образоваться только при очень длительной выдержке. Поэтому следует ожидать, что сплав будет затвердевать в основном в виде двух независимых частей с небольшим реакционным слоем между ними. L_1 будет затвердевать как заэвтектический сплав в эвтектической системе α + γ, а L_2 – как доэвтектический сплав в эвтектической системе γ + β. При изменении состава сплава от одного конца синтектической линии до другого будут изменяться только относительные количества двух жидкостей. Поэтому отличить синтектический сплав от сплавов, составы которых лежат по обе его стороны, невозможно, за исключением случая достижения истинного равновесия. Наиболее известный пример относительно редкой синтектической реакции – это система Na–Zn.

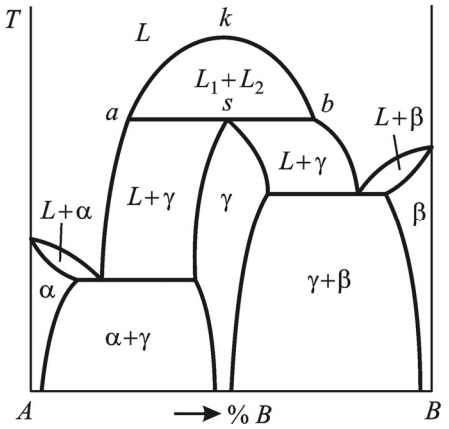


Рис. 6.38. Пример диаграммы фазового равновесия с синтектической реакцией

6.2.10. Диаграммы с промежуточными фазами

Промежуточными фазами[1] называют все твердые фазы, которые образуются в интервале концентраций между граничными твердыми растворами на основе компонентов *A* и *B*. Образование промежуточных твердых фаз в двухкомпонентной системе должно

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 3.3.3.

отразиться на диаграмме фазового равновесия. Как правило, промежуточные твердые фазы формируются на основе определенных химических соединений, которые могут плавиться конгруэнтно или распадаться в результате перитектического превращения. Построение комплексной диаграммы фазового равновесия с образованием промежуточной фазы по перитектической реакции с использованием кривых зависимости изобарно-изотермического потенциала от концентрации при различных температурах показано на рис. 6.33. Когда образуются стабильные промежуточные фазы, дополнительные кривые изобарно-изотермического потенциала появляются при построении диаграммы фазового равновесия.

Если в результате взаимодействия между компонентами A и B образуется химическое соединение A_mB_n, то оно обладает своей собственной кристаллической структурой, иной, чем у компонентов A и B. На основании этого устойчивое химическое соединение в двухкомпонентной системе следует рассматривать как самостоятельный компонент, расчленяющий данную систему на самостоятельные подсистемы.

Промежуточные фазы могут иметь постоянный или переменный состав. Промежуточные фазы постоянного состава – это определенные химические соединения компонентов (AB, AB_2, A_2B, A_3B_4 и т.д.), для которых характерны очень узкие *области гомогенности* (области существования однородного твердого раствора на основе данного химического соединения) или их отсутствие. При отсутствии области гомогенности промежуточные фазы на фазовой диаграмме изображаются вертикальными прямыми. Промежуточные фазы переменного состава имеют сравнительно широкие области гомогенности. В любом случае для промежуточной фазы характерна своя кристаллическая решетка, отличная от кристаллических решеток компонентов. При образовании областей гомогенности (т.е. твердых растворов на основе химических соединений) число атомов, приходящихся на элементарную ячейку, может быть постоянным (растворы замещения) или переменным (растворы внедрения и вычитания). Промежуточные фазы, при плавлении которых составы твердой и жидкой фаз совпадают, называются *конгруэнтно плавящимися фазами* (иногда их называют *фазами с открытым максимумом*). На рис. 6.40 приведены примеры диаграмм фазового равновесия с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами.

Если в качестве промежуточной фазы выступает химическое соединение A_mB_n постоянного состава (без области гомогенности) и между ним и компонентами A и B имеются изотермы звтектических реакций, то диаграмма фазового равновесия будет выглядеть, как на рис. 6.39,*а*. Обычно такие диаграммы характерны для систем, образованных металлами и элементами, которые обладают и металлическими и неметаллическими свойствами. От компонентов или граничных твердых растворов на фазовой диаграмме промежуточные фазы всегда отделены двухфазными областями. Если компоненты образуют несколько промежуточных фаз, то двухфазные области имеются и между соседними промежуточными фазами.

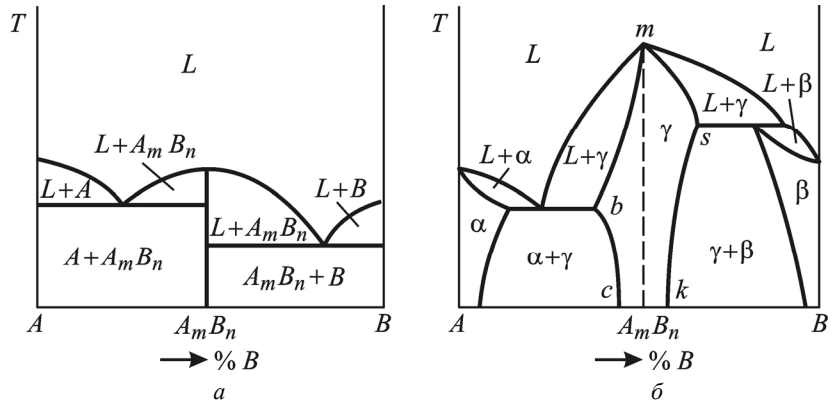


Рис. 6.39. Диаграммы фазового равновесия с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами, (*а*) без области гомогенности, (*б*) с наличием области гомогенности

Для другого варианта фазовой диаграммы с конгруэнтно плавящейся промежуточной γ-фазой (рис. 6.39,*б*) характерны сравнительно широкие области граничных α- и β-твердых растворов и растворимость компонентов A и B в химическом соединении A_mB_n. В результате промежуточная γ-фаза имеет переменный состав или область гомогенности *cbmsk*. Между α- и γ-фазами есть изотерма эвтектической реакции, а между γ- и β-фазами – изотерма перитектической реакции. Пунктиром в области гомогенности промежуточной γ-фазы показана ордината химического соединения A_mB_n, строго соответствующая его стехиометрическому составу. Сплавы, расположенные в γ-области левее этой ординаты, представляют

собой твердые растворы компонента A в химическом соединении A_mB_n (иногда это трактуется как отдельная γ_1-фаза), а сплавы, расположенные правее ординаты, – твердые растворы компонента B в A_mB_n (это иногда трактуется как вторая γ_2-фаза). Как и в случае промежуточной фазы постоянного состава (рис. 6.39,*а*) соединение A_mB_n, способное растворять компоненты A и B, плавится или кристаллизуется при постоянной температуре, отвечающей точке температурного максимума m.

В рассмотренных фазовых диаграммах (рис. 6.39,*а* и 6.39,*б*) конгруэнтно плавящееся химическое соединение A_mB_n независимо от того, образуются на его основе твердые растворы компонентов A и B или нет, выступает как самостоятельный компонент. Таким образом диаграммы фазового равновесия с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами можно рассматривать как комбинированные, т.е. состоящие из двух (если образуется одна промежуточная фаза) или большего числа (если образуется несколько промежуточных фаз) простых диаграмм фазового равновесия (эвтектического и перитектического типов, например, для диаграммы, приведенной на рис. 6.39,*б*).

В соответствии с рис. 6.39 сплавы системы $A–A_mB_n$, расположенной слева, можно получить, беря за исходные не только компоненты A и B, но и компонент A и химическое соединение A_mB_n. Сплавы системы $A_mB_n–B$, расположенной справа, можно получить, беря за исходные вместо компонентов A и B химическое соединение A_mB_n и компонент B. Таким образом каждую из простых фазовых диаграмм $A–A_mB_n$ или $A_mB_n–B$ можно изображать отдельно и анализировать независимо друг от друга.

Следует объяснить понятия: *дальтониды и бертоллиды.* По предложению известного русского ученого Н.С. Курнакова промежуточные фазы, в основе которых лежат диссоциированные химические соединения, называют химическими соединениями переменного состава или бертоллидами (в честь французского химика К.Л. Бертолле, который в свое время отрицал постоянство химического состава химических соединений). И наоборот, промежуточные фазы на основе недиссоциированных химических соединений, состав которых подчиняется закону простых (или кратных) стехиометрических соотношений, были названы дальтонидами (в честь английского ученого Д. Дальтона, утверждавшего и обосно-

вавшего постоянство и кратность отношений в химическом составе соединений).

В работах Н.С. Курнакова было показано, что для *бертоллидов* характерно отсутствие резких изменений свойств сплавов в области гомогенности химического соединения (рис. 6.40,*а*).

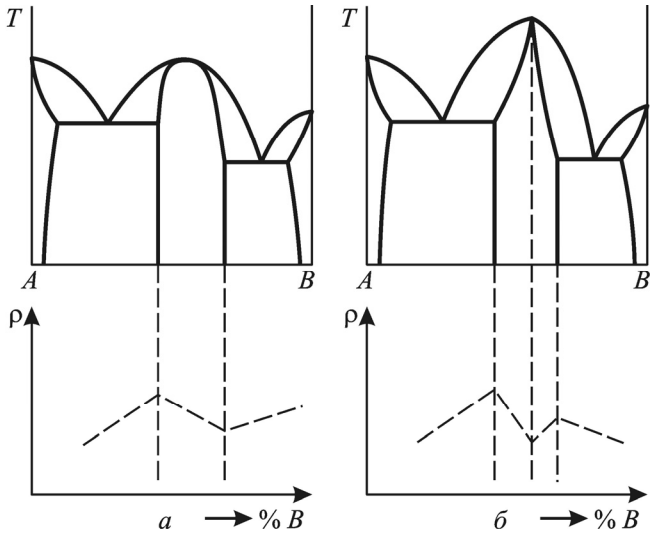


Рис. 6.40. Диаграммы фазового равновесия с конгруэнтно плавящимися промежуточными фазами: (*а*) бертоллид, (*б*) дальтонид и изменение свойств в области гомогенности

Бертоллидные фазы характеризуются плавным, сглаженным максимумом на кривых ликвидуса и солидуса. Максимальная точка на кривых ликвидуса и солидуса не отвечает какому-либо простому стехиометрическому отношению компонентов, характерных для дальтонидов. В этом случае к кривым ликвидуса и солидуса можно провести одну касательную. Бертоллидные фазы всегда имеют переменный состав, т.е. заметные области гомогенности.

В отличие от бертоллида характерным признаком *дальтонида* является сингулярная точка или резко выраженный максимум на кривых ликвидуса и солидуса промежуточной γ-фазы с острой вершиной (рис. 6.40,*б*). В этом случае в вершине к линиям солидуса и ликвидуса можно провести две касательные. Сингулярные точки обнаруживаются не только на кривых плавкости, но и на

диаграммах состав – свойство (например, твердость, удельное электросопротивление), построенных при разных температурах. В случае недиссоциированного химического соединения A_mB_n сплавы, расположенные в области гомогенности промежуточной γ-фазы левее и правее стехиометрического состава химического соединения, могут заметно отличаться один от другого по своим свойствам. Эта разница в свойствах объясняется тем, что сплавы слева от состава A_mB_n представляют собой твердые растворы компонента A, а сплавы правее A_mB_n – твердые растворы компонента B в соединении A_mB_n.

Химический состав дальтонидных фаз подчиняется простым и кратным стехиометрическим соотношениям компонентов (1:1, 1:2, 2:3, 3:4 и др.) По рентгеновским данным дальтонидные фазы характеризуются упорядоченным расположением разноименных атомов в кристаллической решетке.

Если дальтониды – это или конгруэнтно плавящиеся промежуточные фазы, или фазы, образующиеся в твердом состоянии (упорядоченные растворы), то бертоллиды относятся как к конгруэнтно, так и к инкогруэнтно (см. далее) плавящимся промежуточным фазам. В ряде случаев отдельные бертоллидные фазы могут образовываться в твердом состоянии по перитектоидной реакции.

Промежуточные фазы, при плавлении которых состав образующейся жидкой фазы отличается от состава твердой фазы, называют *инконгруэнтно плавящимися фазами* (иногда их называют неконгруэнтно плавящимися фазами). При плавлении таких фаз, образуется новая твердая фаза, состав которой также отличается от состава исходной твердой фазы. Обычно плавление инконгруэнтно плавящейся фазы происходит по реакции, обратной перитектической.

Если химическое соединение образуется по перитектической реакции, то обоснование фазовых соотношений в окрестности изотермы перитектической реакции проводится на основе концентрационных зависимостей потенциала Гиббса (см. рис. 6.33). Принцип построения такой системы принципиально не отличается от построения простой перитектической системы, однако, когда образуется промежуточная фаза, наблюдается большее количество кривых потенциала Гиббса**.**

На рис. 6.41 приведены примеры диаграмм фазового равновесия с инконгруэнтно плавящимися промежуточными фазами. Инкон-

груэнтно плавящаяся промежуточная фаза может иметь постоянный состав, т.е. выступать как химическое соединение A_mB_n, а взаимная растворимость компонентов A и B в твердом состоянии может отсутствовать (рис. 6.41,*а*). Перитектическую реакцию для этой диаграммы можно записать, как $L_p + B \rightleftarrows A_mB_n$, а плавление этой фазы будет проходить по обратной реакции. Если инконгруэнтно плавящаяся промежуточная γ-фаза имеет переменный состав, т.е. область гомогенности (см. рис. 6.33 и 6.41,*б*), и на основе компонентов A и B образуются граничные α- и β-растворы, то характер фазовой диаграммы не изменится. Иногда инконгруэнтно плавящиеся промежуточные фазы называют также фазами со скрытым максимумом. Процессы, происходящие при охлаждении сплавов в этих системах, принципиально не отличаются от ранее рассмотренных.

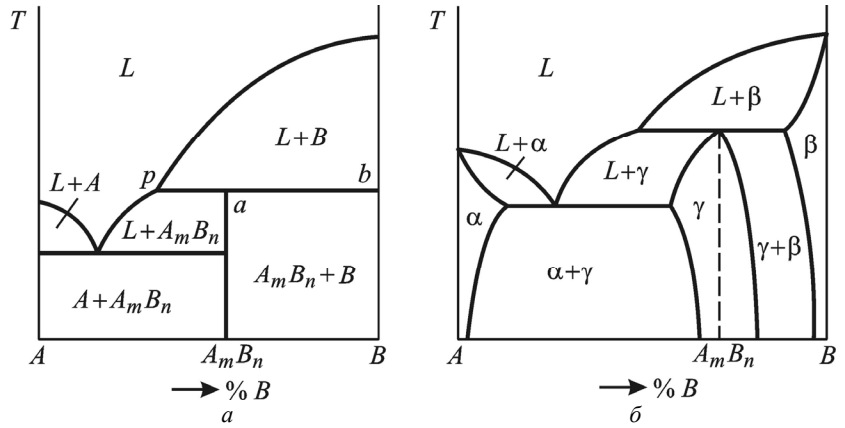


Рис. 6.41. Диаграммы фазового равновесия с инконгруэнтно плавящимися промежуточными фазами (*а*) без области гомогенности, (*б*) с наличием области гомогенности

6.3. Диаграмма железо – углерод

Сплавы железа – стали и чугуны – это важнейшие металлические сплавы современной техники. Диаграмма фазового равновесия железо – углерод, которая будет рассмотрена в данном разделе, дает основное представление о строении железоуглеродистых сталей (рис. 6.42).

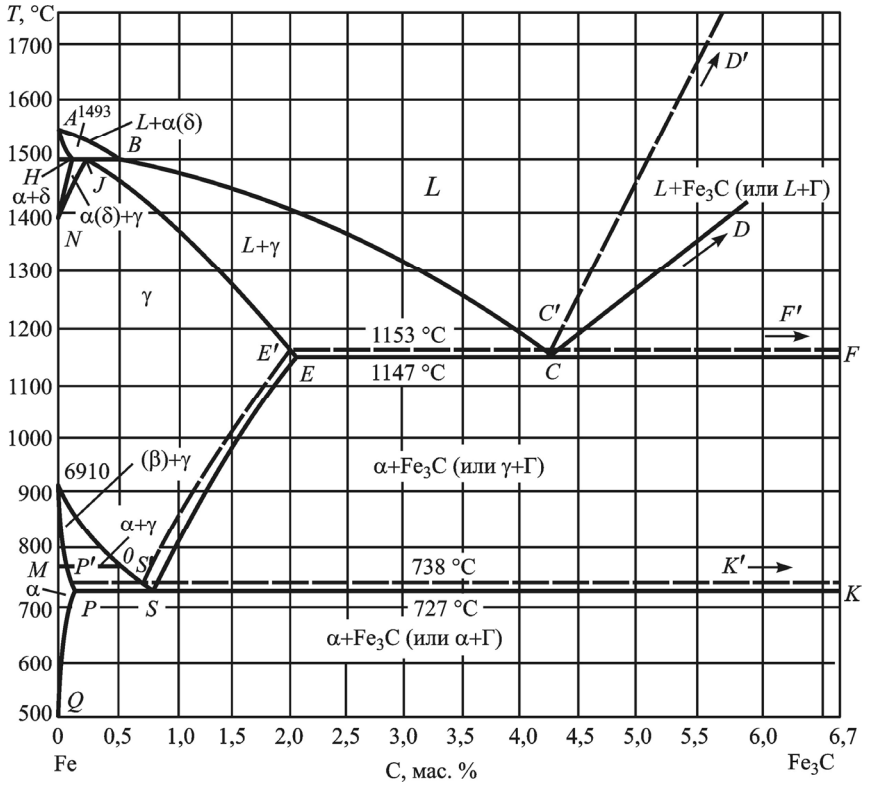


Рис. 6.42. Диаграмма фазового равновесия системы сплавов Fe-C: стабильного (Fe-графит) (пунктирные линии) и метастабильного (Fe-Fe_3C) (сплошные линии)

Чистое железо – это переходный ферромагнитный металл. Температура плавления железа 1539 °C. Железо в твердом состоянии существует в двух аллотропических модификациях. Ниже 910 °C и выше 1392 °C до температуры плавления стабильно α-*железо* (Fe_α) с ОЦК решеткой, между 910 °C и 1392 °C стабильно γ-*железо* (Fe_γ) с ГЦК решеткой. Модификацию α-железа, стабильную выше 1392 °C, обозначают символом δ. По существу Fe_α и Fe_δ – это одна и та же модификация железа. При 770 °C (*точка Кюри*) наблюдается переход от ферромагнитного α-железа в парамагнитное α-железо, которое обозначают, как Fe_β. При превращении α → β в точке Кюри (ее называют точкой A_2) пространственная решетка не

изменяется и модификация γ-железо неферромагнитна. Критическую точку превращения α → γ при 910 °С обозначают A_3. Критические точки при нагреве обычно обозначают индексом с, а при охлаждении – *r*, т.е. мы будем иметь при нагреве Ac_3, а при охлаждении Ar_3. Критическую точку перехода γ→δ при 1392 °С обозначают A_4.

В системе Fe–C, кроме жидкой фазы, представляющей собой раствор углерода в жидком железе, и двух твердых растворов углерода в α-железе (*феррит*) и γ-железе (*аустенит*), содержатся также *графит* и карбид железа Fe_3C, называемый *цементитом*.

Феррит (Ф) – твердый раствор углерода (и других элементов) в α-железе. Различают низкотемпературный α-феррит с растворимостью углерода до 0,02 % и высокотемпературный δ-феррит с предельной растворимостью углерода 0,1 %. Атом углерода располагается в решетке феррита в центре грани куба, где помещается сфера радиусом 0,29 атомного радиуса железа R_{Fe}, а также в вакансиях, на дислокациях и т.д. Под микроскопом феррит выявляется в виде однородных полиэдрических зерен (рис. 6.43,*а*).

Аустенит (А) – твердый раствор углерода (и других элементов) в γ-железе. Предельная растворимость углерода в γ-железе 2,14 %. Атом углерода в решетке γ-железа располагается в центре элементарной ячейки, в которой может поместиться сфера радиусом 0,41 R_{Fe} (R_{Fe} – атомный радиус железа), и в дефектных областях кристалла. Микроструктура аустенита – полиэдрические зерна (рис. 6.43,*к*).

Цементит (Ц) – это химическое соединение железа с углеродом – карбид железа Fe_3C. В цементите содержится 6,67 % С. Цементит имеет сложную ромбическую решетку с плотной упаковкой атомов. Температура плавления цементита точно не определена в связи с возможностью его распада и принимается примерно равной 1550 °С. До температуры 210 °С (точка A_o) цементит ферромагнитен. К характерным особенностям цементита относятся высокая твердость (H_v = 800 – 850) и очень малая пластичность. Цементит является метастабильной фазой. В условиях равновесия в сплавах с высоким содержанием углерода образуется графит.

Графит имеет кристаллическую решетку – гексагональную слоистую. Межатомные расстояния в решетке небольшие и состав-

ляют 0,142 нм, расстояние между плоскостями 0,340 нм. Графит обладает низкой прочностью.

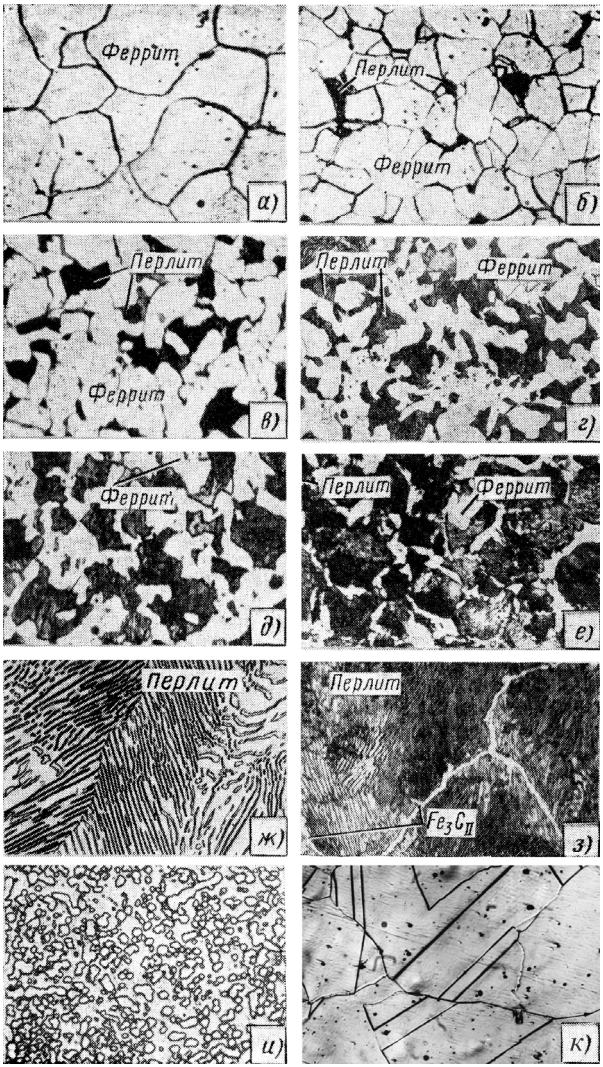


Рис. 6.43. Микроструктура стали в зависимости от содержания углерода (х450): *а* – техническое железо, *б* – 0,1 % С, *в* – 0,22 % С, *г* – 0,3 % С, *д* – 0,4 % С, *е* – 0,55 % С, *ж* – 0,8 % С, *з* – 1,3 % С, *и* – 1,1 % С, *к* – аустенит

Если в равновесии с жидкой фазой, аустенитом и ферритом находится графит, то равновесие является стабильным. В случае, когда в равновесии с этими фазами, т.е. растворами на базе железа, находится цементит, равновесие является метастабильным. В обоих случаях равновесию любого сплава Fe–C заданного состава соответствует минимум потенциала Гиббса, но его минимальное значение в случае стабильного равновесия меньше, чем в случае метастабильного равновесия.

На диаграмме равновесия Fe–C (рис. 6.42) показаны линии метастабильного (сплошные) и стабильного (штриховые) равновесия. Дублирование относится к тем линиям, которые характеризуют равновесие с участием цементита или графита (Г). Это линии *EF*, *CD*, *SE*, *PK* и *PQ*. Фазовые равновесия без участия этих фаз описываются линиями, которые не дублируются и относятся в равной мере к обеим системам – стабильной и метастабильной (*AB*, *BC*, *AH*, *NJ*, *HB*, *GP*, *GS*).

На диаграмме равновесия Fe–C имеются следующие линии:

в области затвердевания или плавления:

AB – линия ликвидуса (граница области $L + \delta$);

BC – линия ликвидуса (граница области $L + \gamma$);

CD – линия ликвидуса (граница области $L + Fe_3C$);

C'D' – линия ликвидуса (граница области L + Г);

AH – линия солидуса (граница области $L + \gamma$);

HB – линия перитектического равновесия (при охлаждении соединение жидкости состава *B* с δ-фазой состава *H* и образование γ-фазы состава *J*; для сплавов участка *HJ* – линия солидус);

EF – линия солидуса – линия эвтектического равновесия

(аустенит состава *E*, цементит, жидкость состава *C*);

E'F' – линия солидуса – линия эвтектического равновесия (аустенит состава *E*', графит, жидкость состава *C'*);

в области затвердевших сплавов:

NH – верхняя граница области равновесия $\delta + \gamma$ (при охлаждении начало превращения $\delta \rightarrow \gamma$);

NJ – нижняя граница области равновесия $\delta + \gamma$ (при охлаждении конец превращения $\delta \rightarrow \gamma$);

GO – верхняя граница области равновесия $\beta + \gamma$ (при охлаждении начало выпадения из аустенита неферромагнитного феррита – β-фазы);

OS – верхняя граница области равновесия α + γ (при охлаждении начало выпадения из аустенита ферромагнитного феррита – α-фазы);

SE – линия ограниченной растворимости Fe_3C в аустените (γ-фазе);

S′E′ – линия ограниченной растворимости графита в аустените (γ-фазе);

GP – граница области равновесия α(β) + γ (при охлаждении конец превращения аустенита в феррит);

MO – температура Кюри (при охлаждении переход неферромагнитного феррита в ферромагнитный; превращение β → α);

PK – линия эвтектоидного равновесия (при охлаждении распад аустенита состава *S* на феррит состава *P* и цементит);

P′K′ – линия эвтектоидного равновесия (при охлаждении распад аустенита состава *S′* на феррит состава *P′* и графит);

PQ – линия ограниченной растворимости цементита в феррите.

Концентрации углерода (% по массе), соответствующие следующим точкам пересечения указанных линий:

B – 0,51 – содержание углерода в жидкой фазе, находящейся в равновесии с α- и γ-фазами при перитектической температуре;

C – 4,3 – содержание углерода в жидкой фазе, находящейся в равновесии с аустенитом и цементитом при эвтектической температуре;

C′ – 4,25 – содержание углерода в жидкой фазе, находящейся в равновесии с аустенитом и графитом при эвтектической температуре;

H – 0,1 – предельное содержание углерода в δ-фазе, находящейся в равновесии с аустенитом и жидкой фазой при перитектической температуре;

J – 0,16 – содержание углерода в аустените, находящемся в равновесии с δ-фазой и жидкой фазой при перитектической температуре;

E – 2,14 – предельное содержание углерода в аустените, находящемся в равновесии с цементитом при эвтектической температуре;

E′ – 2,10 – предельное содержание углерода в аустените, находящемся в равновесии с графитом при эвтектической температуре;

S – 0,80 – содержание углерода в аустените, находящемся в равновесии с ферритом и цементитом при эвтектоидной температуре;

S′ – 0,69 – содержание углерода в аустените, находящемся в равновесии с ферритом и графитом при эвтектоидной температуре;

P – 0,02 – предельное содержание углерода, растворенного в феррите, находящемся в равновесии с аустенитом и цементитом при эвтектоидной температуре (727 °С);

Q – 0,01 – предельная растворимость углерода в феррите при комнатной температуре;

O – около 0,5 – содержание углерода в аустените. При большем содержании из аустенита выпадает ферромагнитный феррит (α-фаза), при меньшем – неферромагнитный (β-фаза).

В системе Fe–C безвариантные равновесия в изобарических условиях наблюдаются при температурах, °С:

1493 – перитектическое (линия *HJB*);

1153 – эвтектическое (линия *E′C′F′*);

1147 – эвтектическое (линия *ECF*);

738 – эвтектоидное (линия *P′S′K′*);

727 – эвтектоидное (линия *PSK*).

Линия точек Кюри (магнитных превращений) для феррита соответствует 770 °С (линия *MO*), а для цементита 210 °С (на рис. 6.42 не показана).

Железоуглеродистые сплавы делятся на две большие группы в зависимости от содержания углерода. Сплавы, содержащие более 2,14 % С, называются *чугунами*. При затвердевании в них идет эвтектическое превращение. Сплавы, содержащие менее 2,14 % С, в ходе затвердевания которых нет эвтектического превращения, называются *сталями*.

Затвердевание. В сплавах, содержащих до 0,51 % С, при затвердевании в первую очередь выделяются кристаллы δ-фазы (феррита), их состав изменяется по линии *AH*. Состав жидкости изменяется по линии *AB*. В сплавах, содержащих до 0,1 % С, затвердевание заканчивается образованием δ-раствора. При содержании 0,1–0,51 % С за выделением δ-фазы следует перитектическая реакция (при 1493 °С), в результате которой появляется γ-фаза (аустенит) с 0,16 % С. Аустенит образуется в результате соединения жидкости с 0,51 % С и феррита с 0,1 % С по реакции: $L_B + \Phi_H \rightarrow A_J$.

В сплавах с 0,1–0,16 % С перитектической реакцией затвердевание заканчивается и в избытке остается δ-фаза (ее оставшееся количество изменяется от 100 % в точке *H* до 0 % в точке *J*). В сплавах с 0,16–0,51 % С при перитектической реакции (1493 °С) полностью расходуется δ-фаза, а жидкая фаза остается в избытке, т.е. затвердевание не заканчивается. При дальнейшем охлаждении из жидкости выпадает γ-фаза (аустенит), причем состав жидкости и аустенита изменяется по линиям *BC* и *JE* соответственно. Образованием γ-фазы затвердевание заканчивается.

В сплавах с 0,51–2,14 % С в период от начала до конца затвердевания из жидкости выпадает γ-фаза. Состав фаз изменяется по линиям *BC* и *JE*.

В сплавах, содержащих от 2,14 до 4,3 % С (доэвтектические чугуны), при затвердевании сначала выпадает избыточный аустенит, состав которого, как и состав жидкой фазы, при охлаждении изменяется до начала эвтектического распада. Если затвердевание соответствует стабильному равновесию, то эвтектика состоит из аустенита и графита. По диаграмме равновесия аустенит должен содержать 2,10 % С, а эвтектика 4,3 % С (в среднем). В реальных условиях при переохлаждении содержание углерода в аустените и в эвтектике повышенное. Если затвердевание соответствует метастабильному равновесию, то при температуре 1147 °С (горизонталь *ECF*) протекает эвтектическая реакция: $L_C \rightarrow A_E$ + Ц, в результате которой образуется эвтектическая смесь, которая называется ледебуритом. Реакция эта происходит у всех сплавов, содержащих углерода более 2,14 %.

Заэвтектические сплавы (4,3–6,67 % С) начинают затвердевать с понижением температуры до линии ликвидус *CD*. При этом в жидкой фазе зарождаются и растут кристаллы цементита. Концентрация углерода в жидком сплаве с понижением температуры уменьшается по линии ликвидус. После затвердевания заэвтектические сплавы состоят из первичного цементита и ледебурита. Фазовый состав заэвтектических сплавов после затвердевания: аустенит и цементит.

Фазовые и структурные изменения в сплавах Fe–Fe_3C после затвердевания. Полиморфные превращения в железе и изменение растворимости углерода в аустените и феррите с понижением температуры вызывают фазовые и структурные превращения. Эти

превращения, протекающие в твердом состоянии описываются следующими линиями (см. рис. 6.42, 6.44).

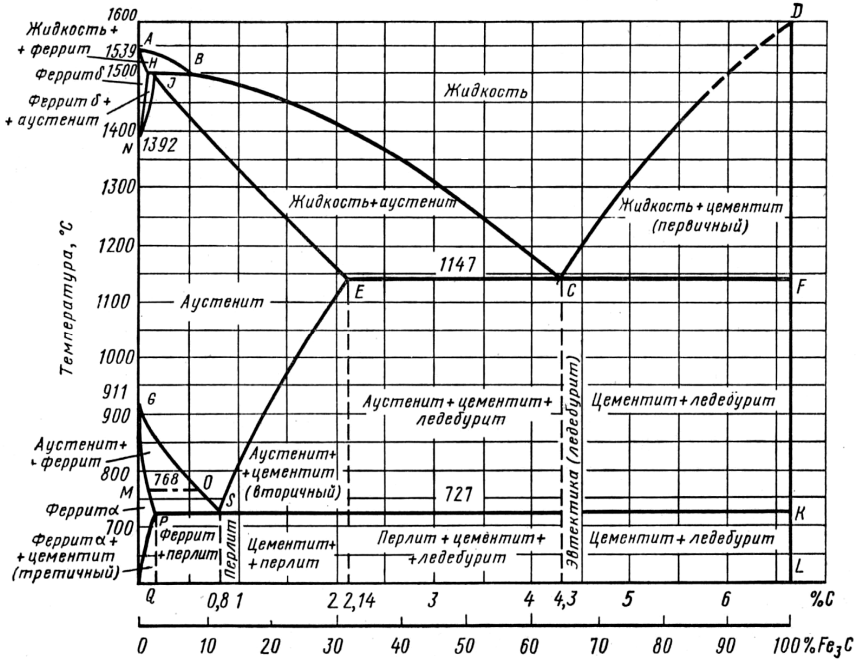


Рис. 6.44. Диаграмма фазового равновесия системы сплавов Fe-C (метастабильное состояние) с указанием структурных составляющих

Линия *NH* – верхняя граница области сосуществования двух фаз – δ-феррита и аустенита. При охлаждении эта линия соответствует температурам начала полиморфного превращения δ-феррита в аустенит. Линия *NJ* – нижняя граница области сосуществования δ-феррита и аустенита, при охлаждении соответствует температурам окончания превращения δ-феррита в аустенит. Верхняя граница области сосуществования феррита (в парамагнитном состоянии) и аустенита соответствует линии *GO*, т.е. температурам начала $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения с образованием парамагнитного феррита. Линия *OS*-верхняя граница области сосуществования феррита (в ферромагнитном состоянии) и аустенита; при охлаждении эта линия соответствует температурам $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения с образованием ферромагнитного феррита.

Температуры, соответствующие линии *GOS* в условиях равновесия, принято обозначать A_3 (A_{r1}, A_{c3}).

В сталях, содержащих до 0,8 % С, полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение протекает в интервале температур и сопровождается перераспределением углерода между ферритом и аустенитом.

Линия *SE* предельной растворимости углерода в аустените при охлаждении соответствует температурам начала выделения из аустенита вторичного цементита ($Ц_{II}$), а при нагреве – концу растворения вторичного цементита в аустените. Принято критические точки, соответствующие линии *SE*, обозначать A_{cm}. Линия *GP* при охлаждении отвечает температурам окончания превращения аустенита в феррит, а при нагреве – началу превращения феррита в аустенит.

Линия эвтектоидного превращения *PSK* при охлаждении соответствует распаду аустенита (0,8 % С) с образованием эвтектоида – феррито-цементитной (Ф + Ц) структуры, получившей название перлит: $A_S \rightarrow Ф_P + Ц$.

Температуры, соответствующие линии *PSK*, обозначают A_1, при охлаждении A_{r1}, а при нагреве A_{c1}.

Изменение растворимости углерода в феррите в зависимости от температуры происходит по линии *PQ*. При охлаждении в условиях равновесия эта линия соответствует температурам начала выделения третичного цементита, а при нагреве – полному его растворению.

Сплавы, содержащие до 0,02 % С (точка *P*), называют *техническим железом*. Эти сплавы испытывают при охлаждении и при нагреве полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение между линиями *GOS* и *GP*. В этом интервале температур по границам зерен аустенита образуются зародыши феррита, которые растут, поглощая зерна аустенита.

Ниже линии *GP* существует только феррит. При дальнейшем медленном охлаждении по достижении температур, соответствующих линии *PQ*, из феррита выделяется цементит (третичный). Выделяясь по границам зерен, третичный цементит резко снижает пластичность феррита.

Стали, содержащие от 0,02 до 0,8 % С, называют *доэвтектоидными*. Как указывалось выше, эти стали после окончания кристаллизации состоят из аустенита, который не претерпевает изменений

при охлаждении вплоть до температур, соответствующих линии *GOS*.

При более низких температурах (ниже линии *GOS*) по границам зерен аустенита образуются зародыши феррита, которые растут, превращаясь в зерна. Количество аустенита уменьшается, а содержание в нем углерода возрастает, так как феррит почти не содержит углерода (менее или равно 0,02 % С).

При понижении температуры состав аустенита меняется по линии *GOS*, а феррита – по линии *GP*.

Чем выше концентрация углерода в стали, тем меньше образуется феррита. По достижении температуры 727 °С (A_1) содержание углерода в аустените достигает 0,8 % (точка *S*). Аустенит, имеющий эвтектоидную концентрацию, распадается с одновременным выделением из него феррита и цементита, образующих перлит.

Эвтектоидное превращение аустенита протекает при постоянной температуре 727 °С. При наличии трех фаз (при этой температуре): феррит (0,02 % С), цементит (6,67 % С) и аустенит (0,8 % С) – система нонвариантна (С = 2 – 3 + 1 = 0). После окончательного охлаждения доэвтектоидные стали имеют структуру феррит + перлит (см. рис. 6.43,*б*, *в*, *г* и *д*).

Чем больше в стали углерода, тем меньше в структуре избыточного феррита и больше перлита. При содержании в стали 0,6–0,7 % С феррит выделяется в виде оторочки вокруг зерен перлита (рис. 6.43,*е*). Такая форма называется ферритной сеткой, так как при пересечении ферритных оболочек с плоскостью шлифа получается сетка. Зерна феррита и перлита тем мельче, чем мельче зерна аустенита, из которых они получились. В случае выделения феррита из крупных зерен аустенита при ускоренном охлаждении феррит приобретает форму пластин и образуется т.н. видманштеттова структура.

Сталь, содержащую 0,8 % С, называют *эвтектоидной*. В этой стали по достижении температуры 727 °С (точка *S*) весь аустенит превращается в перлит, который имеет пластинчатое строение (см. рис. 6.43,*ж*), т.е. состоит из чередующихся пластинок феррита и цементита. Толщина этих пластинок находится в соотношении 7,3:1. Количество феррита и цементита в перлите определяется из соотношения отрезков *SK*/*PS* (см. рис. 6.42). После специальной обработки перлит может иметь зернистое строение (см. рис. 6.43,*и*).

Стали, содержащие от 0,8 до 2,14 % С, называют *заэвтектоидными*. Выше линии *ES* в этих сплавах будет только аустенит. При температурах, соответствующих линии ES, аустенит оказывается насыщенным углеродом, и при понижении температуры из него выделяется вторичный цементит. Поэтому при температуре ниже линии *ES* сплавы становятся двухфазными ($А + Ц_{II}$) (см. рис. 6.43,*з*).

По мере выделения цементита концентрация углерода в аустените уменьшается согласно линии ES. При снижении температуры до $А_1$ (727 °С) аустенит, содержащий 0,8 % С (точка *S*), превращается в перлит. После охлаждения заэвтектоидные стали состоят из перлита и вторичного цементита, который выделяется в виде сетки по границам бывшего зерна аустенита или в виде игл (пластин), ориентированных относительно аустенита. Количество избыточного (вторичного) цементита возрастает с увеличением содержания в стали углерода. Выделение вторичного цементита в виде сетки или игл делает сталь хрупкой. Поэтому специальной термической обработкой и деформацией ему придают зернистую форму. В доэвтектических чугунах, содержащих 2,14–4,3 % С, при понижении температуры, вследствие уменьшения растворимости углерода в аустените (линия *SE*), происходит частичный распад аустенита – как первичных его кристаллов, выделившихся из жидкости, так и аустенита, входящего в ледебурит. Этот распад заключается в выделении кристаллов вторичного Fe_3C и уменьшении в связи с этим содержания углерода в аустените в соответствии с линией *SE*. При температуре 727 °С аустенит, обедненный углеродом до 0,8 %, превращается в перлит. Таким образом, *доэвтектические чугуны* после окончательного охлаждения имеют структуру: перлит + ледебурит (П+Ц) + вторичный цементит. Чем больше в чугуне углерода, тем меньше перлита и больше ледебурита (рис. 6.44). Эвтектический чугун содержит 4,3 % С и при температурах ниже 727 °С состоит только из ледебурита (П+Ц) (рис. 6.45).

Заэвтектический чугун содержит углерода больше, чем 4,3 %, и после затвердевания состоит из цементита и ледебурита (аустенит+Fe_3C). При понижении температуры эвтектический аустенит обедняется углеродом вследствие выделения избыточного цементита и при температуре 727 °С распадается с образованием перлита. После охлаждения заэвтектические чугуны состоят из первичного цементита, имеющего форму пластин, и ледебурита

(П+Ц) (рис. 6.44). С повышением содержания углерода количество цементита возрастает.

Сплавы железа с углеродом после окончания кристаллизации имеют различную структуру (см. рис. 6.43). Однако, фазовый состав всех сплавов при температурах ниже 727 °С одинаков: они состоят из феррита и цементита (см. рис. 6.42 и 6.44).

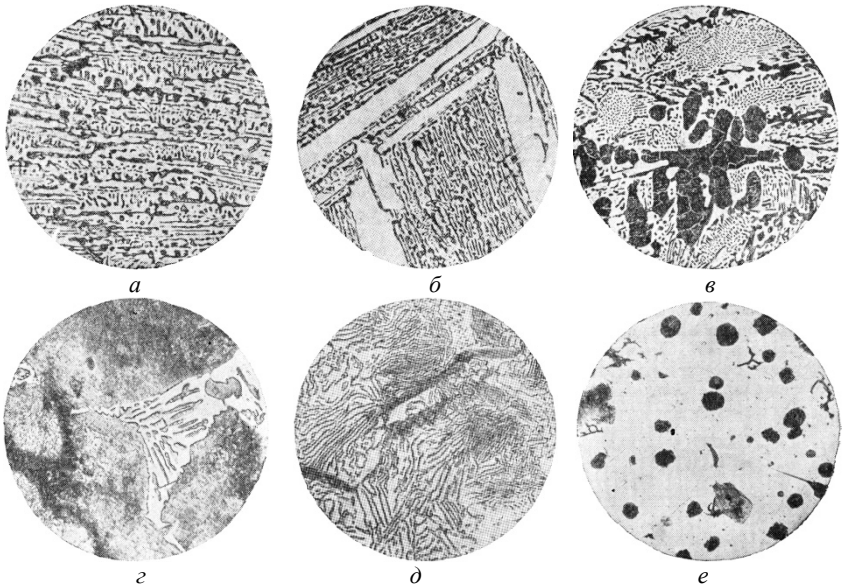


Рис. 6.45. Микроструктуры чугуна (х450):
а – ледебурит (эвтектический чугун); *б* – заэвтектический чугун,
в – доэвтектический чугун; *г* – половинчатый чугун; *д* – серый перлитный чугун;
е – шаровидный графит в чугуне с магнием

Рассмотрим более внимательно представленную на рис. 6.42 диаграмму Fe–C (стабильное равновесие). При очень малых скоростях охлаждения вместо цементита прямо из жидкости может кристаллизоваться углерод – графит, а вместо эвтектики аустенита с цементитом может образовываться эвтектика аустенита с графитом. Возможно также образование стабильной фазы графита в чугуне вследствие распада предварительно образовавшегося цементита. Поэтому для случая очень медленного охлаждения часть линий диаграммы железо–углерод имеет несколько другой вид, пока-

занный на рис. 6.42 пунктиром. Процесс образования в чугуне (стали) графита называется *графитизацией*. Линии железо-графитной системы на рис. 6.42 идут несколько выше, чем линии железо-цементитной системы. Очевидно, что система железо–графит является более устойчивой, более близкой к состоянию полного равновесия, чем система железо–цементит. Это следует также из того, что при нагревании высокоуглеродистых сплавов, содержащих много цементита, происходит его распад на феррит и графит по реакции: $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C_{графит}$. При средних скоростях охлаждения часть сплава может закристаллизоваться по графитной, а часть по цементитной системе. То же самое может получиться, если ускорить охлаждение в процессе кристаллизации.

В стабильной системе (см. рис. 6.42) при температурах, соответствующих линии *C′D′*, кристаллизуется первичный графит. При температуре 1153 °С (линия *E′C′F′*) образуется графитная эвтектика: А + Графит. По линии *E′S′* выделяется вторичный графит, а при 738 °С (линия *S′K′*) образуется эвтектоид, состоящий из феррита и графита.

Если при эвтектической кристаллизации выделяется только графит, то чугун называют *серым* (название по цвету излома). Если выделяется графит + цементит, чугун называется *половинчатым* (рис. 6.45,*г*), а если только цементит, то называется *белым* (название по цвету излома). Серый чугун может быть на ферритной основе, на феррито-перлитной основе и на перлитной основе (рис. 6.45,*д*).

В зависимости от содержания углерода, связанного в цементит, различают:

– *белый чугун*, в котором весь углерод находится в виде цементита Fe_3C. Структура такого чугуна: перлит, ледебурит и цементит. Степень графитизации равна нулю. Белый чугун обладает высокой твердостью и хрупкостью, практически не поддается обработке режущим инструментом;

– *половинчатый чугун*, в котором большая часть углерода (> 0,8 %) находится в виде Fe_3C. Структура такого чугуна: перлит, ледебурит и пластинчатый графит;

– *серый чугун*:

а) на ферритной основе, структура: феррит и пластинчатый графит. Весь углерод находится в виде графита;

б) на феррито-перлитной основе, структура такого чугуна: перлит, феррит и пластинчатый графит. В этом чугуне в зависимости от степени распада эвтектоидного цементита в связанном состоянии находится от 0,7 до 0,1 % С;

в) на перлитной основе, структура чугуна: перлит и пластинчатый графит. В этом чугуне 0,7–0,8 % С находится в виде Fe_3C, входящего в состав перлита.

Из рассмотрения структур последних трех видов чугуна можно сделать вывод, что их металлическая основа похожа на структуру железа, доэвтектоидной стали и эвтектоидной стали. По структуре серые чугуны отличаются от стали только тем, что в чугунах имеются графитные включения, определяющие специфические свойства чугунов. В итоге весь углерод нужно рассматривать как находящийся в состоянии: $C_{общий} = C_{связанный} + C_{свободный}$.

Графит в чугунах может быть в трех основных формах:

– *пластинчатый* – это как правило серый;

– *хлопьевидный*; если при отливке получить белый чугун, а затем, используя неустойчивость цементита, с помощью отжига разложить его, то образующийся графит приобретает компактную, почти равноосную, но не округлую форму. Такой графит называется хлопьевидным или углеродом отжига. С учетом того, что такой чугун обладает пластичностью лучше, чем пластинчатый, его часто называют *ковким чугуном*;

– *шаровидный*; в современных так называемых высокопрочных чугунах, выплавленных с присадкой небольшого количества магния (0,03–0,07 %) или церия, графит приобретает форму шара (рис. 6.46,*е*).

Типичные микроструктуры чугунов приведены на рис. 6.45.

На какие свойства особенно сильно влияют графитные включения пластинчатой формы, играющие роль трещин, острых надрезов внутри металла? При растягивающих нагрузках облегчается образование очагов разрушения по концам графитных включений. По механическим свойствам чугун характеризуется низким сопротивлением развитию трещины и поэтому имеет низкие механические свойства при испытаниях, где преобладают нормальные растягивающие напряжения. Если растягивающие напряжения имеют минимальные значения, как, например, при сжатии, свойства чугуна оказываются достаточно высокими и практически очень близкими

к свойствам стали того же состава и структуры, что и металлическая основа чугуна.

Поэтому предел прочности при сжатии и твердость чугуна зависят главным образом от строения металлической основы и мало отличаются от этих свойств стали. Такие свойства чугуна, как сопротивление разрыву, а также изгибу, кручению, в основном обусловливаются количеством, формой и размерами графитных включений; в данном случае свойства чугуна сильно отличаются от свойств стали. Это в большей степени относится к серому чугуну с пластинчатыми включениями графита. По мере округления графитных включений указанное отрицательное влияние графитных включений уменьшается.

Округлые включения шаровидного графита не создают резкой концентрации напряжений, такие включения не являются «трещинами», и чугун с шаровидным графитом имеет значительно более высокую прочность при растяжении и изгибе, чем чугун с пластинчатым графитом (отсюда и название чугуна с шаровидным графитом – *высокопрочный чугун*). Ковкий чугун с хлопьевидным графитом занимает промежуточное положение по прочности между обычным серым и высокопрочным чугуном. Таким образом прочность чугуна (в отношении нормальных напряжений) определяется строением металлической основы и формой графитных включений.

Очень часто упоминается о вредности графитных включений. Однако в ряде случаев образование этих включений может быть полезным. Именно благодаря наличию графита чугун иногда используется вместо стали, поскольку:

– наличие графита облегчает обрабатываемость резанием, делает стружку ломкой;

– чугун обладает хорошими антифрикционными свойствами благодаря смазывающему действию графита;

– наличие графитных выделений быстро гасит вибрации и резонансные колебания;

– чугун меньше чувствителен к дефектам поверхности, надрезам и т.п., чем высокопрочная сталь;

– чугун обладает лучшими литейными свойствами по сравнению со сталью. Более низкая температура плавления и окончание кристаллизации при постоянной температуре эвтектики обеспечи-

вают не только удобство в работе, но и лучшие жидкотекучесть и заполняемость форм.

Описанные свойства чугуна делают его ценным конструкционным материалом, широко применяемым в деталях машин, которые не испытывают значительных растягивающих и ударных нагрузок.

6.4. Анализ сложных диаграмм фазового равновесия

Выше были рассмотрены элементы, из которых строятся двухкомпонентные диаграммы фазового равновесия, и приведены типичные простейшие диаграммы фазового равновесия с реакциями на горизонтальных линиях и с промежуточными фазами. Был проведен очень подробно анализ диаграммы Fe–C, сплавы которой к настоящему времени изучены наиболее полно, если сравнивать с любыми другими диаграммами фазового равновесия.

Будет полезно ознакомиться с тем, как сочетаются эти простейшие диаграммы и элементы построения для получения и анализа диаграмм сложной конфигурации. При соединении элементов диаграмм и простейших реакций в полную диаграмму фазового равновесия должны соблюдаться следующие принципы:

– однофазные области могут соприкасаться друг с другом только в одной точке (т.е. в точке конгруэнтного превращения) и никогда по граничной линии;

– две соседние однофазные области отделяются друг от друга двухфазными областями, состоящими из этих двух фаз;

– от каждой трехфазной изотермической линии должны исходить три двухфазные области, т.е. от каждой изотермической линии должны исходить шесть граничных линий;

– любую горизонталь на диаграмме фазового равновесия можно рассматривать как три коноды, каждая из которых соединяет составы фаз, находящихся в равновесии.

Трехфазная реакция всегда протекает при постоянной температуре, при которой при охлаждении:

– или одна фаза промежуточного состава распадается на две другие крайних составов на горизонтали (эвтектическая, эвтектоидная, монотектическая, монотектоидная или метатектическая реакция);

– или при взаимодействии двух крайних на горизонтали фаз образуется третья промежуточная по составу фаза (перитектическая, перитектоидная или синтектическая реакция).

Полиморфизм. Для реакций, протекающих в твердом состоянии (эвтектоидная, монотектоидная, перитектоидная реакции), и метатектической реакции обязательным является наличие *полиморфизма* (*аллотропических превращений*) хотя бы у одного из компонентов. Ранее мы уже рассмотрели несколько диаграмм фазового равновесия, компоненты которых обладают двумя аллотропическими модификациями (см. рис. 6.25, 6.30, 6.31, 6.36), а в случае диаграммы Fe–C (см. рис. 6.42) железо находится в трех аллотропических состояниях. Диаграммы фазового равновесия с полиморфными компонентами отличаются большим разнообразием (рис. 6.47).

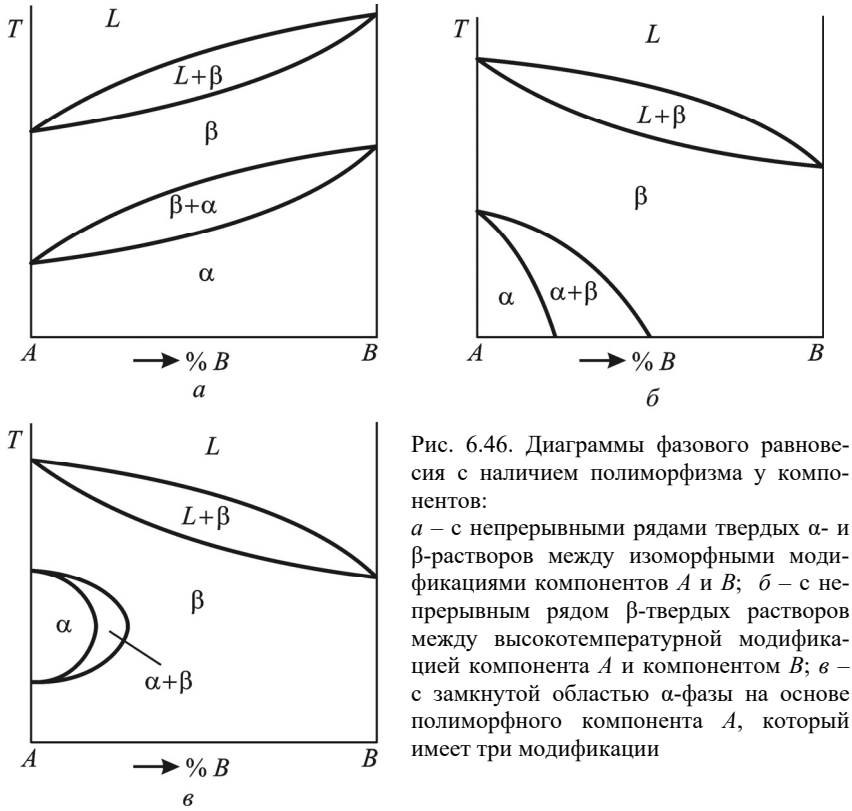


Рис. 6.46. Диаграммы фазового равновесия с наличием полиморфизма у компонентов:
а – с непрерывными рядами твердых α- и β-растворов между изоморфными модификациями компонентов *A* и *B*; *б* – с непрерывным рядом β-твердых растворов между высокотемпературной модификацией компонента *A* и компонентом *B*; *в* – с замкнутой областью α-фазы на основе полиморфного компонента *A*, который имеет три модификации

На рис. 6.46,*а* представлена простейшая диаграмма фазового равновесия с непрерывными рядами твердых α- и β-растворов между изоморфными модификациями компонентов *A* и *B*.

На рис. 6.46,*б* показана диаграмма с непрерывным рядом β-твердых растворов между высокотемпературной модификацией компонента *A* и компонентом *B*. Следует отметить, что при добавлении компонента *B* к компоненту *A* температуры начала и конца превращения β → α снижаются, в результате чего область существования твердых растворов увеличивается. В данном случае можно сказать, что по отношению к компоненту *A* легирующие элементы, расширяющие область устойчивости высокотемпературной β-фазы, называют β-*стабилизаторами*.

На рис. 6.46,*в* представлена диаграмма фазового равновесия с замкнутой областью α-фазы на основе полиморфного компонента *A*, который имеет три модификации. Две из них (низкотемпературная и высокотемпературная β-модификации) изоморфны между собой и компоненту *B*, образуя с ними непрерывные ряды твердых растворов.

Анализ диаграмм. При описании всех диаграмм фазового равновесия целесообразно придерживаться определенного плана при рассмотрении процессов, происходящих в различных областях и на линиях диаграммы.

1. Растворимость компонентов в жидком состоянии.

2. Полиморфизм компонентов, если это имеет место.

3. Растворимость компонентов в твердом состоянии, ее максимальное значение и характер изменения растворимости при изменении температуры.

4. Наличие каких-либо реакций на горизонтальных линиях на диаграмме с записью этих реакций.

5. Если на диаграмме имеются промежуточные фазы, дать им развернутую характеристику: их состав, наличие или отсутствие области гомогенности, конгруэнтно или инконгруэнтно плавящиеся.

Например, охарактеризуем по этому плану диаграмму фазового равновесия, приведенную на рис. 6.36,*а*.

1. Компоненты *A* и *B* обладают полной взаимной растворимостью в жидком состоянии.

2. Компонент *A* имеет две аллотропические модификации, α-низкотемпературную и γ-высокотемпературную. Компонент *B* также имеет две аллотропические модификации, β-низко-температурную и γ-высокотемпературную.

3. Высокотемпературные γ-модификации компонентов *A* и *B* образуют непрерывный ряд твердых растворов (или обладают полной взаимной растворимостью).

Компонент *B* растворяется в компоненте *A*, образуя α-твердый раствор с точкой сольвуса *a* (точкой, показывающей максимальную растворимость *B* в *A*). Растворимость компонента *B* в *A* уменьшается с понижением температуры.

Компонент *A* растворяется в компоненте *B*, образуя β-твердый раствор с точкой сольвуса *b*. Растворимость *A* в *B* уменьшается с понижением температуры.

4. При температуре T_1 на линии *abp* наблюдается перитектоидная реакция: $\alpha_a + \gamma_p \rightarrow \beta_b$.

5. Промежуточных фаз на данной диаграмме не наблюдается.

В начале п. 6.4 были приведены основные принципы, которые должны соблюдаться при соединении элементов диаграмм и простейших реакций в полную диаграмму фазового равновесия. Применение этих принципов при построении сложных диаграмм иллюстрируется воображаемой диаграммой фазового равновесия на рис. 6.47, включающей многие элементы и реакции, рассмотренные в предыдущих разделах.

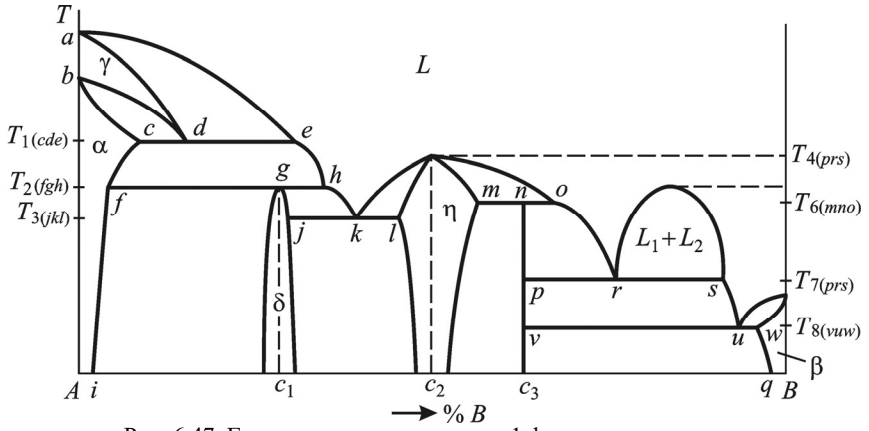


Рис. 6.47. Гипотетическая диаграмма 1 фазового равновесия

Охарактеризуем эту диаграмму, основываясь на ранее приведенном плане:

1. Компоненты *A* и *B* обладают ограниченной растворимостью в жидком состоянии (расслоением жидкости) при температуре ниже T_5 в интервале концентраций между проекциями точек *r* и *s* на ось концентраций.

2. Компонент *A* имеет две аллотропические модификации, α-низкотемпературную и γ-высокотемпературную.

3. Компоненты *A* и *B* обладают ограниченной растворимостью в твердом состоянии.

Компонент *B* растворяется в γ-высокотемпературной модификации компонента *A* с точкой сольвуса *d* и в α-низкотемпературной модификации компонента *A* с точкой сольвуса *c*. Растворимость *B* в α-низкотемпературной модификации компонента *A* уменьшается с понижением температуры.

Компонент *A* растворяется в компоненте *B* с точкой сольвуса *w*. Растворимость *A* в *B* уменьшается с понижением температуры.

4. При температуре T_1 на линии *cde* наблюдается метатектическая реакция $\gamma_d \rightarrow \alpha_c + L_e$, т.е. γ-твердый раствор состава точки d при охлаждении распадается на α-твердый раствор состава точки *c* и жидкость (или жидкий сплав) состава точки *e*.

При температуре T_2 на линии *fgh* наблюдается перитектическая реакция $\alpha_f + L_h \rightarrow \delta_g$ с образованием при охлаждении δ-твердого раствора на основе промежуточной фазы, которую мы назвали C_1.

При температуре T_3 на линии *jkl* происходит эвтектическая реакция $L_k \rightarrow \delta_j + \eta_l$.

При температуре T_6 на линии *mno* происходит перитектическая реакция $\eta_m + L_o \rightarrow C_3$ с образованием неустойчивого химического соединения состава C_3.

При температуре T_7 на линии *prs* наблюдается монотектическая реакция $L_r \rightarrow L_s + C_3$.

При температуре T_8 на линии *vuw* происходит эвтектическая реакция $L_u \rightarrow C_3 + \beta_w$.

5. На диаграмме фазового равновесия мы можем отметить существование трех промежуточных фаз:

– устойчивой промежуточной фазы (конгруэнтно плавящейся) на основе химического соединения C_2 с областью гомогенности η;

– инконгруэнтно плавящейся (неустойчивой) промежуточной фазы на основе химического соединения C_1 с областью гомогенности δ;

– инконгруэнтно плавящимся (неустойчивым) химическим соединением C_3, который при нагреве в точке *n* распадается на жидкость состава точки *o* и η-твердый раствор состава точки *m*, т.е. происходит реакция обратная перитектической.

На рис. 6.48 приведена еще одна диаграмма фазового равновесия, в которой приведены все возможные реакции на горизонтальной линии (кроме метатектической реакции, которая была приведена на рис. 6.47).

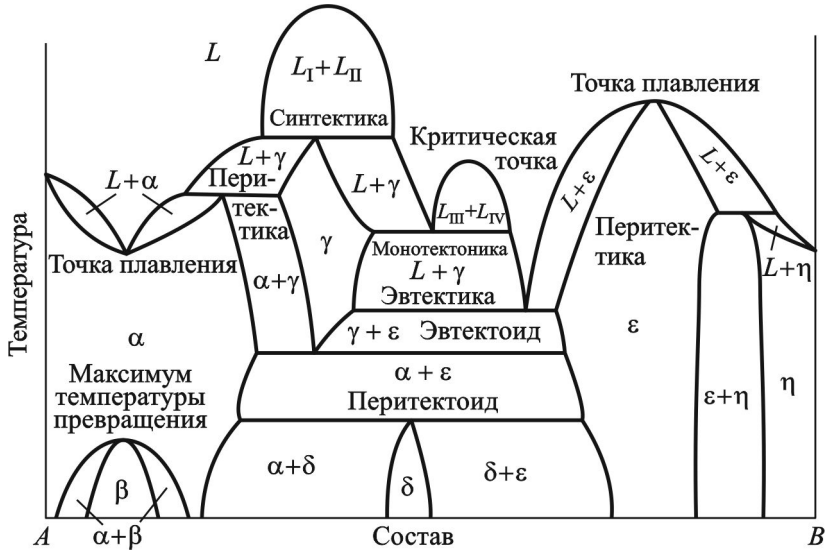


Рис. 6.48. Гипотетическая диаграмма 2 фазового равновесия

Из рассмотрения этой диаграммы следует, что на горизонтальных линиях всегда должны присутствовать три фазы, что между однофазными областями всегда должны находиться двухфазные области. Область ограниченного α-твердого раствора может иметь линии солидуса и ликвидуса с минимумом на кривых плавления. На диаграмме показана γ-фаза, которая существует в определенном интервале температур выше комнатной; в частности, только при наличии этой фазы можно иметь по три фазы на линиях синтекти-

ческой и эвтектоидной реакций. Промежуточная δ-фаза устойчива только при невысоких температурах и распадается по реакции, обратной перитектоидной.

Некоторая практика в построении воображаемых диаграмм фазового равновесия достаточно полезна для развития навыков анализа диаграмм. Этот навык незаменим при истолковании диаграмм, взятых из справочников и других литературных источников, поскольку в ряде случаев приходится сталкиваться с принципиально невозможными диаграммами, построенными по недостаточно проверенным экспериментальным данным. Наиболее часто распространены ошибки построения диаграмм, связанные с тем, что трехфазные равновесия не изотермичны, что на горизонтальных линиях можно обнаружить четыре (или две фазы) – это несовместимо с правилом фаз. Нередко можно увидеть, что какая-либо фаза касается горизонтальной линии не в одной точке, а в некотором интервале концентраций, что также несовместимо с правилом фаз. Пользователь всегда сможет обнаружить эти ошибки, если он знаком с принципами построения диаграмм фазового равновесия.

6.5. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах

Системы, составленные тремя компонентами, обычно называют тройными системами. Поскольку многие коммерческие сплавы основываются, по крайней мере, на трех компонентах, знание тройных диаграмм фазового равновесия имеет важное практическое значение. Принципы, заложенные в построение двухкомпонентных диаграмм фазового равновесия, достаточно просто распространяются на системы с тремя и более компонентов. Тройные диаграммы обычно строятся таким образом, что состав наносится на горизонтальной плоскости, а температура – по вертикали при постоянном давлении.

Простейший способ изображения тройного состава – равносторонний треугольник. На равностороннем треугольнике (его часто называют треугольником Гиббса) три чистых компонента находятся в углах треугольника *A*, *B* и *C* (рис. 6.49).

Двойные составы откладываются на сторонах треугольника (двойные системы *AB*, *BC* и *AC*). Составы тройных сплавов изо-

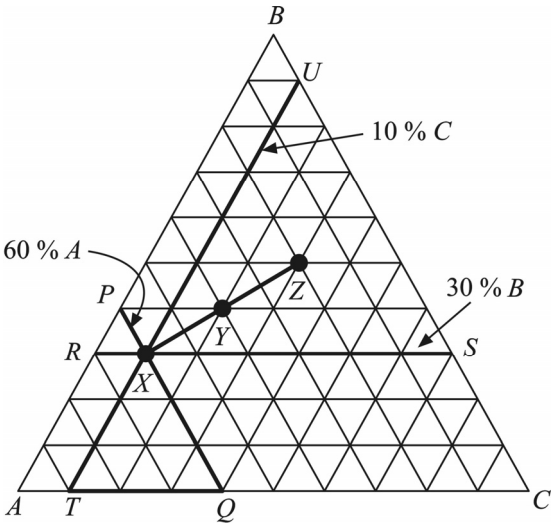


Рис. 6.49. Представление состава сплавов в тройной системе на концентрационном треугольнике (треугольнике Гиббса)

бражаются внутри треугольника, например, точкой *X*. Треугольник обычно разделяется равноотстоящими линиями, параллельными сторонам треугольника, на части, соответствующие 10 % (или 1 %) атомных или массовых процентов. Все точки, принадлежащие линиям, параллельным стороне *BC*, имеют постоянное содержание компонента *A*; линии, параллельные стороне *AC*, представляют постоянную концентрацию компонента *B*, а линии, параллельные стороне *AB*, постоянную концентрацию компонента *C*. Например, сплавы на линии *PQ* содержат 60 % *A*, сплавы на линии *RS* содержат 30 % *B*, а сплавы на линии *TU* содержат 10 % *C*. Поскольку сумма этих величин равна стороне треугольника Гиббса, то вместе они составляют 100 %, а в мольных долях $X_A + X_B + X_C = 1$.

Можно показать, что если два сплава в трехкомпонентной системе смешиваются, то состав смеси будет лежать на отрезке прямой, соединяющей два исходных состава. Это правило наблюдается независимо от пропорции двух сплавов в смеси. И наоборот, если сплав распадается на две части различного состава, то состав этих двух частей будет лежать на концах отрезка, проходящего через точку исходного состава (см. составы *X*, *Y* и *Z* на рис. 6.49).

Очевидно, что линия *XZ* обладает свойствами коноды; она одновременно является и изобарой, и изотермой, поскольку лежит в плоскости составов, которая проводится перпендикулярно оси тем-

пературы и соответствует случаю постоянного давления. Эту линию можно использовать в качестве рычага для правила отрезков.

Фазовые равновесия в тройных системах подчиняются правилу фаз, согласно которому в тройных системах число степеней свободы при реализации тех же равновесий, что и в двойных системах, увеличивается на единицу. Например, число степеней свободы при трехфазных равновесиях в двойных системах равняется нулю (нонвариантное равновесие), а в тройных системах – единице (моновариантное равновесие). Таким образом, в соответствии с принципом соответствия в тройных системах мерность геометрических образов, изображающих фазовые равновесия, увеличивается на единицу по сравнению с двойными. Поэтому точки, характеризующие составы фаз, участвующих в нонвариантных равновесиях (эвтектические, перитектические, эвтектоидные и др.), переходят в линии, на которых лежат составы фаз, участвующих в моновариантных превращениях. Линии ликвидуса, солидуса и ограниченной растворимости переходят в поверхности ликвидуса, солидуса и растворимости и т.д. Касательные к кривым потенциала Гиббса в плоскости $G–x$ в двойных системах трансформируются в тройных системах в касательные плоскости к поверхностям свободной энергии и т.п.

В двойных системах составы фаз, в частности твердой и жидкой, при кристаллизации меняются с температурой по кривым ликвидуса и солидуса. И все составы фаз, находящихся в равновесии, при каждой данной температуре лежат на соответствующих конодах, при этом коноды всегда находятся в той же вертикальной плоскости, в которой лежит вся двойная диаграмма. В тройной системе составы равновесных фаз изменяются с температурой по поверхностям ликвидуса и солидуса. При этом коноды для равновесных фаз одного и того же сплава, но для разных температур уже, как правило, не лежат в одной вертикальной плоскости. Появляется понятие конодного треугольника, о котором будет говориться далее.

В тех случаях, когда практическое использование объемной трехмерной тройной диаграммы бывает затруднено (чаще всего так и бывает), пользуются сечениями тройных диаграмм горизонтальными и вертикальными плоскостями, которые называют соответственно изотермическими и политермическими (вертикальными) разрезами.

Потенциал Гиббса любой фазы может быть представлена на определенной вертикальной дистанции от определенной точки на треугольнике Гиббса. Если это сделано для всех составов, точки образуют поверхности потенциалов Гиббса для всех возможных фаз, как это показано на рис. 6.50. Значения химических потенциалов компонентов *A*, *B* и *C* в каждой фазе могут быть получены в точках пересечения осей *A*, *B* и *C* касательными плоскостями к поверхностям свободной энергии.

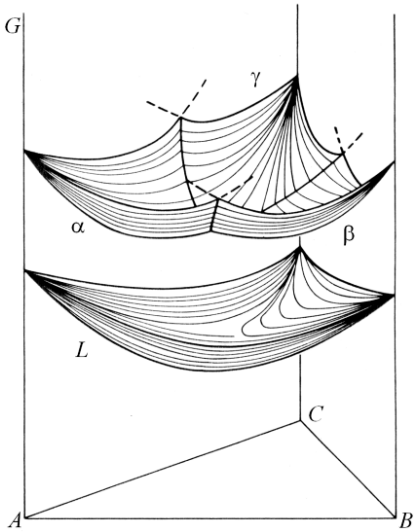


Рис. 6.50. Поверхности потенциалов Гиббса жидкой и трех твердых фаз в тройной системе

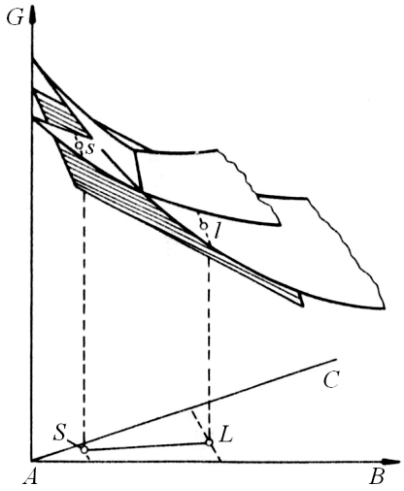


Рис. 6.51. Проведение касательной плоскости к поверхностям потенциалов Гиббса α- и *L*-фаз для определения равновесного состава фаз

Далее будет рассмотрена тройная система, в которой три двойные системы *AB*, *BC* и *AC* представляют собой простые эвтектики с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии. На рис. 6.50 представлены поверхности потенциалов Гиббса трех твердых фаз α, β и γ и жидкой фазы *L*. При данной температуре жидкая фаза является наиболее стабильной для всех составов сплавов. При понижении температуры поверхность G^L движется вверх и со временем пересечет поверхность G^α, как это показано на рис. 6.51.

Сплавы с составами вблизи этого пересечения состоят из фаз α + *L* в состоянии равновесия. Для того, чтобы химические потенциалы были равны в обеих фазах, необходимо, чтобы составы двух фаз в равновесии определялись точками, например *s* и *l*, объединенными общей касательной плоскостью (см. рис. 6.51). Эти точки могут быть отмечены на изотермическом сечении диаграммы фазового равновесия, как это показано на рис. 6.52.

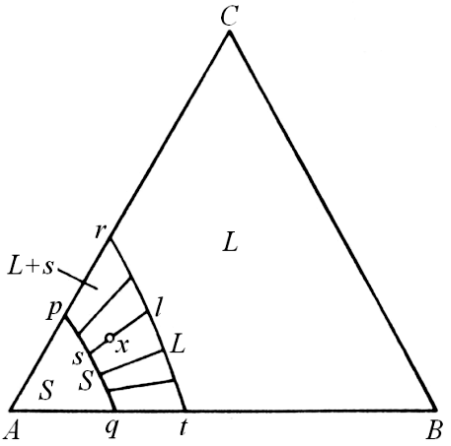


Рис. 6.52. Изотермическое сечение тройной диаграммы с двухфазной областью (*L*+*S*)

Линии, соединяющие составы фаз, находящихся в равновесии, как известно, называются конодами. Вращая касательную плоскость над двумя поверхностями свободных энергий, можно получить серию конод, таких, как *pr* и *qt*, и таким образом обозначить область *pqtr*, покрытую этими конодами, как двухфазную область фазовой диаграммы. Например, сплав состава *x* будет состоять из твердой α-фазы состава *s* и жидкой фазы *L* состава *l* (рис. 6.52). Относительные количества α-фазы и жидкой фазы *L* легко определяются по правилу отрезков. При данной температуре сплавы с составами внутри области *Apq* будут представлять собой однородную α-фазу, а сплавы с составами внутри области *BCrt* будут полностью в жидком состоянии. Это соответствует также изотермическому сечению, показанному на рис. 6.53,*а*.

При дальнейшем охлаждении поверхность свободной энергии жидкой фазы будет подниматься, пересекая поверхности свободных энергий других фаз, создавая тем самым серию изотермических сечений, показанных на рис. 6.53. Например, на изотермическом сечении, представленном на рис. 6.53,*д* жидкая фаза стабильна в центральной области диаграммы, а α-, β- и γ-твердые фазы стабильны вблизи углов треугольника. Между ними находится не-

сколько двухфазных областей, содержащих пучки конод. Кроме этого, на изотермическом сечении показаны трехфазные области, часто называемые конодными треугольниками. Например, возникает треугольник $L + \alpha + \beta$, поскольку общая касательная плоскость одновременно касается G^{α}, G^{β} и G^{L} поверхностей. Поэтому любой сплав, имеющий состав внутри треугольника $L + \alpha + \beta$, при этой температуре будет в равновесии как трехфазная смесь с твердыми растворами, находящимися в углах треугольника.

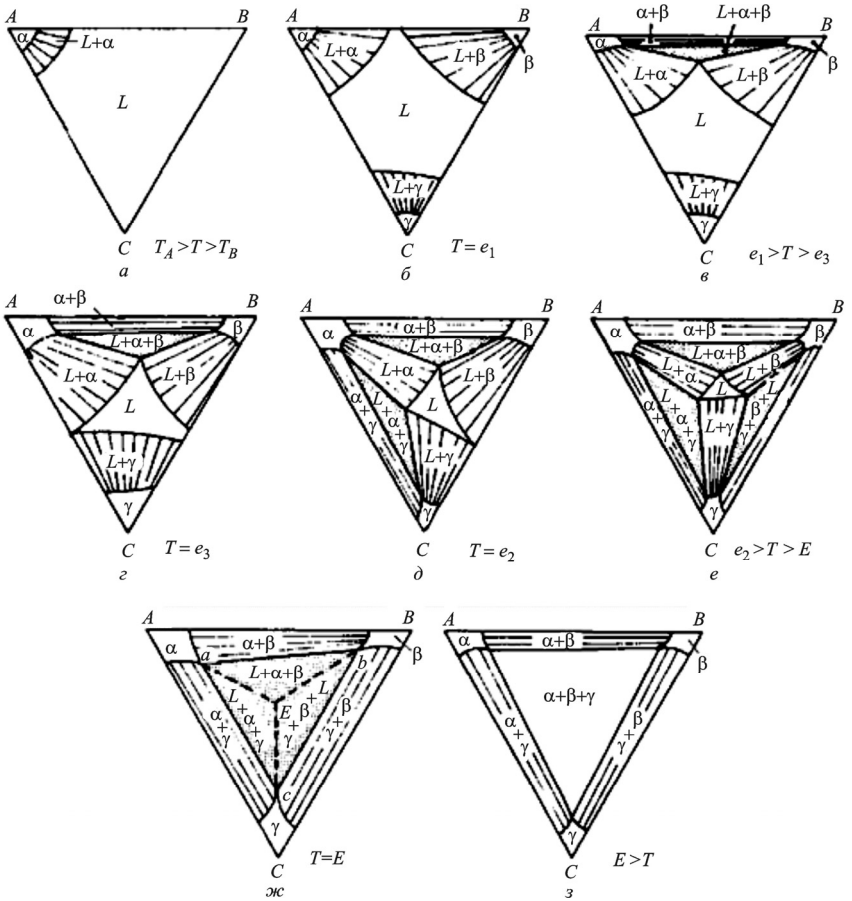


Рис. 6.53. Изотермические сечения тройной диаграммы фазового равновесия, представленной на рис. 6.54

Если происходит дальнейшее понижение температуры, область существования жидкой фазы сжимается до размера точки, и появляется плоскость, в которой четыре фазы $L + \alpha + \beta + \gamma$ находятся в равновесии. Эту точку и плоскость называют соответственно точкой и плоскостью тройной эвтектики, а соответствующую температуру – температурой тройной эвтектики (рис. 6.53,*ж*). Ниже этой температуры жидкая фаза перестает быть стабильной и на изотермическом сечении присутствуют три двухфазных области и один трехфазный конодный треугольник, как это показано на рис. 6.53,*з*, т.е. при температурах ниже температуры тройной эвтектики существуют только твердые фазы.

Поскольку при понижении температуры взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии падает, при более низкой температуре (рис. 6.53,*з*) область $\alpha + \beta + \gamma$ увеличивается, а однофазные области становятся меньше, чем при более высокой температуре (рис. 6.53,*ж*). Если изотермические сечения построить для всех необходимых температур, то на их основе строится объемная трехмерная тройная фазовая диаграмма (рис. 6.54).

Для того чтобы рассмотреть процесс кристаллизации тройных сплавов (подразумевая, что равновесие соблюдается при всех температурах), полезно построить профиль поверхности ликвидуса (рис. 6.55) для тройной системы с тремя простыми двойными эвтектиками e_1, e_2 и e_3. Точка E – это точка тройной эвтектики. В процессе равновесного охлаждения сплава состава x состав жидкости перемещается вдоль линии xe (проведенной через точки A и x) в то время, как α-фаза (кристаллы A) кристаллизуется на начальной стадии. Потом состав жидкости перемещается вдоль эвтектической впадины–линии двойной эвтектики eE (см. также рис. 6.54), при этом одновременно кристаллизуются α- и β-фазы. Окончательно в точке E – точке тройной эвтектики жидкость превращается изотермически в эвтектическую смесь $\alpha + \beta + \gamma$.

Все эти процессы наглядно иллюстрируются на рис. 6.54. В соответствии с правилом отрезков легко рассчитываются относительные доли затвердевших α-фазы (кристаллов A), двойной и тройной эвтектик (см. рис. 6.55). Для упрощения расчетов мы берем кристаллы A, а не α-твердый раствор. В сплаве, состав которого отвечает точке x, количество первичных кристаллов A и жидкости L определяется соотношениями: количество $A = ex/Ae \cdot 100$ %,

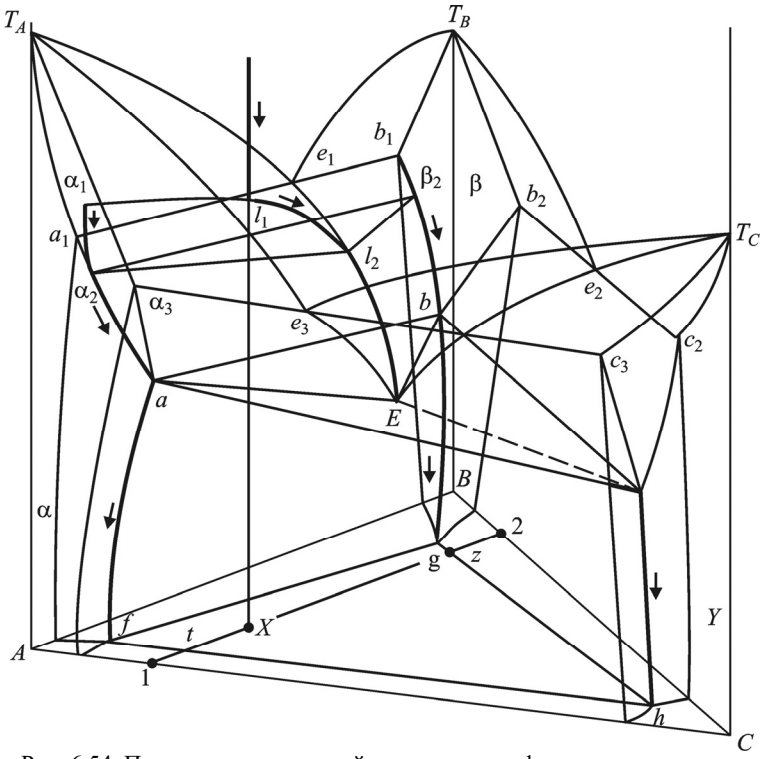


Рис. 6.54. Пространственная тройная диаграмма фазового равновесия, образованная тремя двухкомпонентными системами с простыми эвтектиками и ограниченной взаимной растворимостью компонентов

количество $L = Ax/Ae \cdot 100$ %. Количество двойной и тройной эвтектики определяется из соотношения отрезков eE и ee_1: количество двойной эвтектики равно $eE/Ee_1 \times$ $\times (100 - A)$ % и количество тройной эвтектики равно $ee_1/Ee_1 \cdot (100 - A)$ %.

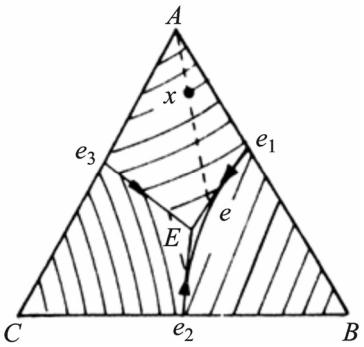


Рис. 6.55. Проекции поверхностей ликвидуса на концентрационный треугольник Гиббса для тройной диаграммы фазового равновесия, представленной на рис. 6.54 в твердом состоянии

Как уже отмечалось ранее в ряде случаев полезно построение вертикальных (политермических) сечений тройной фазовой диаграммы. На рис. 6.56 представлен такой вертикальный разрез, проведенный через точку X параллельно стороне AB (рис. 6.54). Можно видеть, что при охлаждении из жидкого состояния сплав состава X проходит через $L + \alpha$ область, затем попадает в область $L + \alpha + \beta$, затем заканчивается кристаллизация, вся жидкость исчезает и сплав попадает в область $\alpha + \beta + \gamma$.

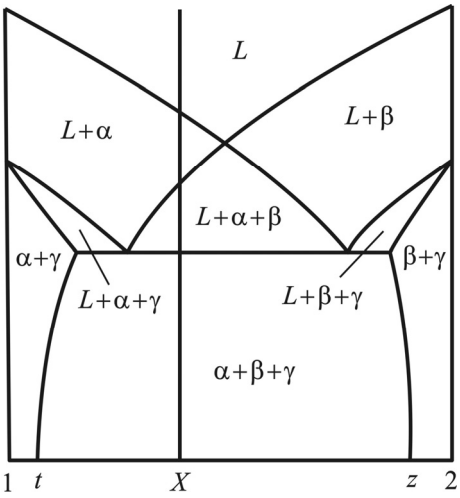


Рис. 6.56. Вертикальный (политермический) разрез через точку X параллельно стороне AB тройной системы, приведенной на рис. 6.54

Существенным ограничением при построении и использовании для практических целей вертикальных разрезов является тот факт, что такой разрез не совпадает с линиями конод в двухфазных областях. Таким образом, диаграмма вертикального разреза показывает только фазы, которые находятся в равновесии при различных температурах, но не их состав. Поэтому, несмотря на их внешнее сходство, вертикальные разрезы не могут использоваться как бинарные диаграммы фазового равновесия, за исключением случая, когда вертикальный разрез проводится через две конгруэнтно плавящихся промежуточных фазы. В этом случае мы получаем псевдобинарную диаграмму фазового равновесия, где промежуточные фазы являются компонентами.

Изображения пространственной модели, подобные приведенной на рис. 6.54, удобны для обзора общего вида тройной диаграммы и позволяют составить о ней качественное представление, но не пригодны для количественных оценок. Поэтому изотермические сечения, подобные представленным на рис. 6.53, наиболее пригодный способ графического изображения тройных равновесий в двух измерениях. В этом случае различные элементы диаграммы имеют

простейшую форму. Этот метод становится достаточно сложным, когда для описания диаграммы фазового равновесия приходится проводить много изотермических сечений. Однако только таким способом в ряде случаев можно получить количественные оценки процессов и положения границ в тройной системе при определенных температурах.

Рассмотрим типичное изотермическое сечение тройной системы для компонентов с неограниченной растворимостью в твердом состоянии. Пространственная модель этой системы показана на рис. 6.57,*а*.

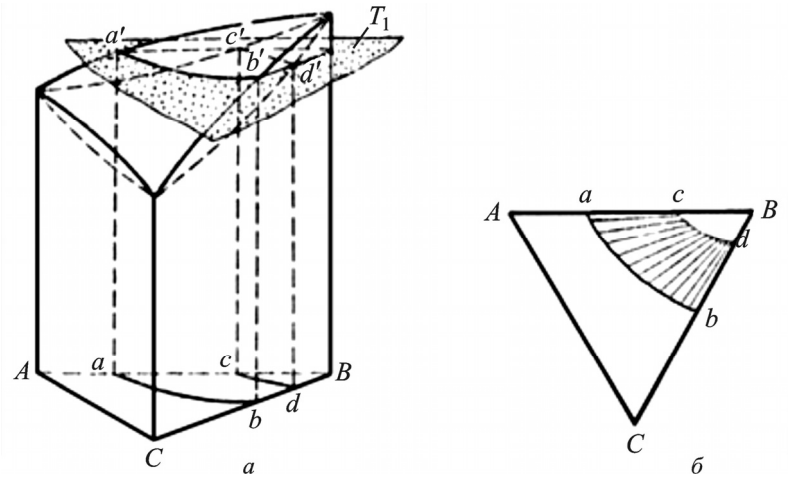


Рис. 6.57. Тройная система с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях: *а* – объемная модель системы; *б* – проекция линий пересечения плоскости T_1 с поверхностями ликвидуса и солидуса на концентрационный треугольник (изотермический разрез)

Система имеет две поверхности ликвидуса и солидуса. Эти поверхности на объемной модели пересечены горизонтальной плоскостью, соответствующей температуре T_1, которая несколько ниже температуры плавления компонента *B* и выше температур плавления компонентов *A* и *C*. Если спроектировать линии пересечения на плоскость концентрационного треугольника, получим две кривые *ab* и *cd* (рис. 6.57,*б*), которые ограничивают область существования двухфазной области α + *L*. На этом сечении в этой области показано возможное расположение пучка конод в виде веера. К углу тре-

угольника с компонентом B прилежит область существования α-твердого раствора, а ближе к компонентам A и C – область существования жидкости L. Построение вертикальных разрезов не должно вызывать каких-либо трудностей.

Контрольные вопросы

1. Что такое компоненты?
2. Что такое фаза?
3. Что такое правило фаз?
4. Что такое число степеней свободы?
5. Что такое структура?
6. Что такое структурные составляющие?
7. Что такое фигуративная точка?
8. Каким образом строится p–T диаграмма для однокомпонентной системы с помощью кривых температурной зависимости изобарно-изотермического потенциала?
9. Дайте характеристику p–T диаграммы?
10. Примените правило фаз к p–T диаграмме.
11. С помощью p–T диаграммы объясните принцип катания на коньках на льду.
12. Почему линия сублимации на p–T диаграмме имеет положительный наклон.
13. Каковы термодинамические принципы построения двухкомпонентных диаграмм фазового равновесия?
14. Дать два определения коноды.
15. В каких областях диаграммы фазового равновесия можно провести коноды?
16. Что такое линия ликвидус и линия солидус?
17. Что такое изоморфизм?
18. Назовите условия образования изоморфных растворов.
19. Что такое правило отрезков (или рычага)?
20. Что такое интервал кристаллизации?
21. Каковы особенности диаграмм фазового равновесия с экстремальными точками на кривых ликвидуса и солидуса?
22. Нарисуйте зависимость изобарно-изотермического потенциала от концентрации в случае разрыва растворимости.
23. Что такое диаграмма p–T–x?
24. Что такое бинодальная кривая?
25. Что такое вторичная кристаллизация?

26. Как выглядит диаграмма фазового равновесия с упорядочением? Укажите изменение степени порядка.

27. Что такое трехфазное равновесие?

28. Чем характеризуется эвтектическое и перитектическое равновесия?

29. Какие реакции на горизонтальных линиях относятся к эвтектическому типу?

30. Какие реакции на горизонтальных линиях относятся к перитектическому типу?

31. Является ли любая горизонтальная линия конодой?

32. Что такое сольвус?

33. Может ли меняться состав эвтектики в данной диаграмме?

34. Покажите линии ликвидуса и солидуса на эвтектической диаграмме с взаимной ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

35. Какой сплав на эвтектической диаграмме обладает лучшими литейными свойствами?

36. Как вы понимаете термин «вырожденная эвтектика»?

37. Что такое ретроградный солидус?

38. Описать структурообразование при охлаждении для сплавов, составы которых лежат вблизи эвтектической точки?

39. В чем заключается различие между фазами и структурными составляющими (на примере эвтектической диаграммы)?

40. Как выглядят кривые охлаждения до- и заэвтектических сплавов в зависимости от их состава?

41. Что такое треугольник Таммана?

42. Примените правило фаз к различным областям диаграммы фазового равновесия с эвтектикой.

43. Как зависят свойства эвтектических сплавов от состава?

44. Что такое полиморфизм или аллотропия?

45. Нарисуйте фазовую диаграмму с наличием полиморфизма у одного из компонентов.

46. Что такое эвтектоид?

47. Как может измениться фазовая диаграмма при ускоренном охлаждении сплавов?

48. Чем характеризуется неравновесное затвердевание?

49. Что такое ликвационная структура?

50. Особенности монотектической реакции?

51. Особенности метатектической реакции?

52. Какова особенность фазовой диаграммы с перитектической реакцией, представленной на рис. 6.33?

53. Почему при затвердевании в реальных условиях перитектических сплавов отмечаются существенные отклонения от равновесия?

54. Какие трудности вы можете отметить при прохождении перитектоидной реакции?

55. Что такое купол расслоения и в каких фазовых диаграммах он наблюдается?

56. Что такое промежуточная фаза?

57. Что такое конгруэнтное и инконгруэнтное плавление промежуточных фаз?

58. Что такое область гомогенности промежуточной фазы.

59. Дальтониды и бертоллиды. Чем они отличаются?

60. Опишите фазовые превращения при кристаллизации сплавов системы железо–углерод: доэвтектоидной стали, эвтектоидной стали, заэвтектоидной стали.

61. Опишите структурные составляющие сплавов системы железо–углерод: доэвтектоидной стали, эвтектоидной стали, заэвтектоидной стали при комнатной температуре.

62. Какие линии на диаграмме железо–углерод обозначаются буквой *A* с различными индексами?

63. Сколько углерода содержат стали, одной из структурных составляющих которых является феррит?

64. Что такое феррит и аустенит?

65. Рассчитайте вес структурных и фазовых составляющих образца стали с содержанием 0,35 % С при 720 ^{0}С при общем весе образца 1000 г.

66. Рассчитайте для стали с содержанием 0,65 % С сколько грамм феррита входит в состав перлита в образце весом 1000 г при 720 ^{0}С.

67. Рассчитайте для стали с содержанием 1,0 % С сколько грамм цементита израсходуется на образование перлита при охлаждении образца весом 100 г и сколько перлита при этом образуется.

68. Сплав является серым чугуном с перлитной основой и содержит 3 % С. Рассчитайте весовую долю фазовых составляющих сплава при 850 и 20 °С.

69. Опишите процессы, происходящие в доэвтектических и заэвтектических чугунах при охлаждении до комнатной температуры.

70. В каких формах может находиться графит в чугунах?

71. Описать структуры серых чугунов.

72. На какие свойства влияет форма распределения графита в чугунах?

73. Проведите анализ диаграммы фазового равновесия, представленной на рис. 6.25,*а*.

74. Проведите анализ диаграммы фазового равновесия, представленной на рис. 6.25,*б*.

75. Проведите анализ диаграммы фазового равновесия, представленной на рис. 6.33.

76. На каком принципе основано представление состава сплава в тройных системах?

77. Какой вертикальный разрез тройной диаграммы соответствует псевдобинарному?

78. Постройте вертикальный разрез, проходящий через точки *A* и *X* тройной системы, представленной на рис. 6.54

Список использованной литературы

1. Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. – М.: Изд. АН СССР, 1974. – 876 с.

2. Лившиц Б.Г. Металлография. – М.: Металлургия, 1990. – 334 с.

3. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.

4. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – М.: Металлургия, 1981. – 336 с.

5. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. – М.: Металлургия, 1988. – 576 с.

6. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. – М.: Металлургиздат, 1960. – 376 с.

7. Физическое металловедение. Т.2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. /Под ред. Р. Кана и П. Хаазена. – 3-е изд. – М.: Металлургия, 1987. – 624 с.

8. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.

9. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. – 808 с.

10. Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. – М.: Атомиздат, 1978. – 184 с.

11. Нечаев В.В., Смирнов Е.А. Физическая химия сплавов. – М.: МИФИ, 2006. – 228 с.

12. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Металлургия, 1978. – 292 с.

13. Штейнберг С.С. Металловедение. – Свердловск.: Металлургиздат, 1961. – 598 с.

14. Петров Д.А. Двойные и тройные системы. – М.: Металлургия, 1986. – 256 с.

15. Юм-Розери В., Христиан Дж., Пирсон В. Диаграммы равновесия металлических систем. – М.: Металлургиздат, 1956. – 398 с.

16. Prince A. Alloy phase equilibria. Elsevier. Amsterdam, 1966. – 372 p.
17. Porter D.A. Phase transformations in metals and alloys. Van Nostrand Reinhold (UK) Co. Ltd. England, 1983. – 446 p.
18. Hillert M. The uses of the Gibbs free energy – composition diagrams, Chapter 1 in Lectures on theory of phase transformations. The Metallurgical Society of AIME. New York, 1975. – 348 p.

Глава 7. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ ИЗ РАСПЛАВА

7.1. Структура и структурно-фазовое состояние материалов

Твердое тело всегда имеет определенное внутреннее строение – структуру[1]. В общем (геометрическом) представлении *структура – это совокупность точек, отрезков, линий, поверхностей и объемов, определенным образом расположенных в пространстве.* Внутреннее строение твердого тела можно описать этими структурными элементами: положение атомов – точками, границы раздела зерен и фаз[2] – поверхностями, сами зерна – определенными объемными фигурами.

Представления о структуре твердого тела развивались по мере развития экспериментальной техники для ее изучения. С появлением оптики стало возможным исследовать внутреннее строение материалов с небольшим разрешением, и были обнаружены структурные элементы в слитках чугуна, стали и других сплавов – крупные зерна, которые позже стали использовать для описания *макроструктуры.* Дальнейшее развитие оптики и методики препарирования (полировки, травления) образцов металлов и сплавов позволило обнаружить достаточно малые элементы структуры – кристаллиты, характеризующие *микроструктуру* (зерно, субзерно, дислокации).

Появление растровой и особенно просвечивающей электронной микроскопии позволяет исследовать *субструктуру* (кластеры атомов, фазы, дислокации и другие дефекты). Развитие рентгеновских и других дифракционных методов (нейтронов, электронов) позволило расшифровать *атомно-кристаллическую* структуру, т.е. пространственное расположение атомов (упаковку атомов) в конденсированном состоянии. Появление автоионных микроскопов дало возможность получить на экране пространственное расположение атомов в поверхностном слое изучаемого материала.

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. Пп. 1.1.3, 3.1.5.
[2] Там же, п. 3.3.1.

Таким образом, наши представления о структуре развиваются (углубляются) по мере развития экспериментальной техники, и в настоящее время для описания уровня анализа внутреннего строения материалов используются понятия макроструктуры, микроструктуры, субструктуры, наноструктуры и атомно-кристаллическая структура.

В повседневной практике понятие «структура» часто используется как синоним понятия «строение» без конкретизации вида структуры. Это допустимо при обсуждении уточненного ранее уровня структуры, но материаловедам следует использовать конкретные определения уровня структуры. Часто обобщенным понятием «структура» пользуются для описания структурно-фазового состояния материала, что не допустимо. *Структурно-фазовое состояние* формируется не только конкретной структурой (микроструктурой), но и зависит от элементного (химического) состава сплава и присутствующих фаз, т.е. является более сложным признаком описания состояния материала.

Структура и *структурно-фазовое состояние* (СФС) любых материалов и особенно сложнолегированных важны, так как определяют их свойства. Поэтому при выборе и разработке новых сплавов (материалов) важно учитывать зависимости типа «свойства–структура», «свойства–СФС». При этом важна количественная оценка структуры и СФС, например: оценка формы, размера, взаимного расположения элементов микроструктуры и субструктуры, вида и плотности дефектов, размера, формы и плотности выделений фаз и др. Для этого используются все современные методы изучения СФС. Так, металлографический анализ широко используется в промышленности для контроля микроструктуры, включая величины действительного и природного зерна, загрязненность материала посторонними включениями, распределение фаз и дефектов.

Начальная структура материалов формируется в процессе их производства и поэтому зависит от технологии получения. Схема трех методов (технологий) получения материалов представлена на рис. 7.1. Основными технологиями являются: плавление шихты и затвердевание сплава; диспергирование сплава и смешение порошков; одновременное конструирование (производство) материала и изделия.



Рис. 7.1. Схема возможных путей получения нового материала

Как видно на рис. 7.1, каждому из методов предшествует получение исходных веществ, производимых в большинстве случаев из соответствующих руд различными металлургическими технологиями[1]. Учитывая то, что основная масса конструкционных материа-

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 5. Гл. 18.

лов создается традиционными технологиями сплавления исходных веществ (шихты), рассмотрим далее основные этапы формирования СФС материалов при затвердевании расплавов.

Формирование СФС при классическом методе «плавления и затвердевания» осуществляется на всех этапах процесса, включая приготовление и получение расплава (плавки), его охлаждение в процессе разливки или литья (затвердевания), последующей термомеханической обработки и финишного модифицирования. В весьма обширной металлургической литературе изложены различные физико-химические проблемы каждого из этапов получения сплавов с заданным СФС, включая приготовление расплава, энергетическое воздействие на расплав (ультразвуком, механическими вибрациями, магнитным полем и др.), новые технологии литья (электрошлаковое, реолитье и др.). В этой главе рассмотрим физические (физико-химические) закономерности формирования структуры сплавов при затвердевании в зависимости от строения и состава расплавов.

7.2. Расплавы металлов и сплавов. Жидкое состояние

Из физики хорошо известно, что любое вещество в зависимости от температуры и внешнего давления может находиться в одном из четырех состояний: газообразном, жидком, твердом и в виде плазмы. Газообразная субстанция состоит из свободных (от взаимодействия и связей) или слабо взаимодействующих атомов, поведение которых можно описать достаточно точно уравнением состояния (см. п. 5.1.5) типа: $pV = n\mathrm{R}T = n\mathrm{N^A k}T$, где p – давление, V – объем, T – температура (в кельвинах), n – число молей газа, R – универсальная газовая постоянная, $\mathrm{N^A}$ – число Авогадро и k – постоянная Больцмана.

При переходе из газообразного в конденсированное состояние, т.е. при увеличении плотности, межатомное взаимодействие усиливается, характер его определяется электронной структурой атомов вещества. При коллективизации всех электронов возникает металлическая связь, при локальной коллективизации – ковалентная связь, при обмене атомов электронами – ионная связь.

Обсудим эволюцию сил межатомного взаимодействия в веществе при переходе одного фазового состояния в другое, т.е. при фазовом превращении. Например, жидкого состояния в кристаллическое и наоборот. Возникает вопрос о том, как и по каким параметрам, эти состояния одного вещества (материала) схожи или различаются? Я.И Френкель показал, что вблизи температуры плавления нет принципиальной разницы между жидким и твердым состояниями. Жидкость, при небольшом перегреве выше температуры плавления, представляет собой как бы разупорядоченное твердое тело, в котором продолжает существовать ближайшее окружение атомов (ближний порядок), которое нарушается при тепловом движении. С ростом температуры ближний порядок постепенно исчезает, а после перехода *жидкость → газ (пар)* его нет вообще.

При плавлении твердого тела не происходит резкого изменения основных свойств вещества. Это указывает на отсутствие существенной перемены его строения. Например, при фазовом переходе *твердое тело→ жидкость* наблюдают небольшое (меньше 6 %) увеличение объема, причем, чем плотнее кристаллическая решетка, тем больше увеличение объема. Исключение составляют вода и элементы с ковалентной связью атомов (кремний, висмут и галлий), объем которых уменьшается при плавлении вследствие более плотной упаковки молекул и атомов в жидком состоянии.

В общем, можно утверждать, что плотности жидкой и твердой фаз вблизи температуры фазового перехода практически одинаковы. Межатомные расстояния изменяются не более чем на 2 %. Низкие значения теплоты и энтропии плавления (по сравнению с испарением) означают несущественное изменение межатомного взаимодействия. Мала сжимаемость жидкости, т.е. мал *свободный объем*. Близки теплоемкости. Например, как видно из табл. 7.1, отношения теплоемкости твердой фазы к жидкой для ряда металлов незначительно отличаются от единицы.

Таблица 7.1

Отношения теплоемкости твердой и жидкой фаз

Me	Na	Zn	Cd	Hg	Al	Sb
$c_p^S \Big/ c_p^L$	1,01	0,97	1,04	1,0	0,92	1,0

При фазовом переходе *твердое тело* → *жидкость* мало изменяется электропроводность. Например, для железа, кобальта и никеля отношения электропроводности твердой фазы к жидкой составляют 1,07, 1,11 и 1,14 соответственно. Важно подчеркнуть, что наблюдаемое небольшое изменение термодинамических функций при плавлении свидетельствует о близости сил взаимодействия и расстояний между атомами в обоих конденсированных состояниях, об элементах сходства во взаимном расположении атомов.

7.2.1. Характеристика жидкого состояния

Ключевым является вопрос об описании структуры жидкости (расплава), порядка в расположении атомов. *Параметр порядка* - это количественная характеристика степени порядка в расположении атомов (см. п. 5.9.1). Например, для бинарного сплава (Cu–Zn), параметр порядка равен:

$$\alpha = \frac{P_{Cu} - P_{Zn}}{P_{Cu} + P_{Zn}}, \qquad (7.1)$$

где P_{Cu} – вероятность нахождения атомов меди в узлах своей собственной подрешетки; P_{Zn} – вероятность нахождения атомов цинка в узлах «чужой» подрешетки, т.е. в узлах подрешетки, предназначенной для атомов меди.

В том случае, если $\alpha = 1$, то имеет место полный порядок в расположении атомов, так как $P_{Zn} = 0$; если $\alpha = 0$, то – полный беспорядок в расположении атомов, так как $P_{Cu} = P_{Zn}$.

Идеальный кристалл (без дефектов) вследствие периодичности расположения атомов в пространстве является упорядоченным с точки зрения положения атомов и их взаимной ориентации. Такое тело обладает *дальним порядком*. Напомним, что дальний порядок – это такое расположение атомов друг относительно друга, при котором существует корреляция между значениями некоторой физической величины в произвольно выбранной точке и ее значением в бесконечно удаленной точке. В целом параметр порядка имеет не только топологический, но и часто физический смысл. В качестве «топологического» параметра порядка для описания твердого тела используют величину периода кристаллической решетки. В каче-

стве «физического» параметра порядка используют плотности атомов и заряда (диэлектрик), намагниченность (распределение магнитных моментов, например, в ферромагнетике), долю электронов, сконденсированных в сверхпроводящем состоянии (сверхпроводники), величины расщепления электронных состояний (изоляторы и др.), амплитуду смещения атомов или волны зарядовой плотности (двухмерные слоистые структуры) и ряд других физических величин. Обычно параметр порядка есть величина, определяемая тем или иным физическим методом.

Если параметром дальнего порядка является плотность атомов, то это означает, что существует корреляция *плотность–плотность*, т.е. равенство плотности вблизи произвольно выбранной точки в решетке твердого тела и плотности вблизи точки, бесконечно удаленной от выбранной.

При рассмотрении дальнего порядка в сплавах, например, бинарных типа *A–B* параметр порядка (степень порядка в расположении атомов) можно описать выражением (7.1).

Параметр порядка можно описать через концентрацию атомов в сплаве, например, выражением (7.2):

$$\alpha = \frac{P - C_A}{C_A}, \qquad (7.2)$$

где P – вероятность занятия узлов α (предназначенных для атомов A) решетки атомами A; C_A – концентрация атомов A в сплаве $A–B$.

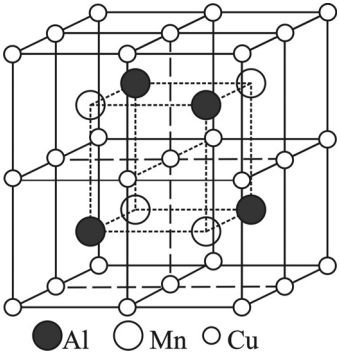


Рис. 7.2. Структура упорядоченного сплава Cu_2MnAl

Упорядоченное распределение атомов такое, когда распределение атомов в одной из элементарных ячеек повторяется во всех ячейках данной кристаллической области. В случае дальнего порядка возникает характерная для упорядоченных сплавов структура (рис. 7.2). Возможны и более сложные типы упорядоченных структур.

В разупорядоченном сплаве *A–B* статистическое распределение атомов такое, что строгая трансляционная периодичность атомов нарушается в

определенные моменты, но сохраняется в среднем. В таком случае можно говорить о дальнем порядке в сплаве, параметрами которого являются, например, средний период решетки или средняя плотность (концентрация) атомов. С этой точки зрения любое кристаллическое тело имеет дальний порядок.

При нагревании твердого тела выше температуры плавления дальний порядок нарушается вследствие больших тепловых колебаний атомов. Поэтому особенностью строения жидких тел (металлических расплавов) является отсутствие дальнего порядка. Для описания порядка в расположении атомов в расплавах используют понятие *ближнего порядка* (см. п. 5.9.1). Ближний порядок характерен для жидких и аморфных тел, в которых расположение атомов изменяется по объему произвольно, и определенный порядок можно усмотреть в окружении произвольно выбранного атома в пределах в основном первой координационной сферы[1]. При ближнем порядке в конденсированной среде корреляцию того или иного физического параметра можно обнаружить только в ближайшем окружении выбранного атома. С ростом температуры расплава уменьшается степень ближнего упорядочения, ближний порядок. Для бинарного расплава *A–B* параметр ближнего порядка в жидкости можно представить, как:

$$\sigma = P_{12} + P_{21} - 1, \qquad (7.3)$$

где P_{ij} – вероятности соседства разноименных атомов, т.е. P_{12} – вероятность расположения атомов *B* вокруг атома *A*.

При беспорядочном статистическом распределении атомов в расплаве $P_{12} = P_{21} = 0{,}5$ и, следовательно, $\sigma = 0$. Если преимущественными соседями будут разносортные атомы, то $\sigma > 0$. Если произойдет микроразделение компонентов, т.е. вокруг каждого атома сорта *A* будут находится атомы *A*, а вокруг *B* – атомы *B*, то $\sigma < 0$.

В наиболее плотной упаковке твердого тела свободный объем занимает 26 % (ГЦК). При плавлении объем изменяется на проценты (например, 3 % для Cu). В твердом теле имеем 12 ближайших соседей, например, для ГЦК упаковки координационное число (к.ч.) равно 12, причем по мере удаления от выбранного атома, ко-

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 1.4.

личество атомов в координационной сфере будет периодически повторяться. В расплаве число ближайших соседей, т.е. координационное число[1], составляет 11,6, причем по мере удаления от центра шара в координационных сферах будет произвольно изменяться число атомов. В среднем ближний порядок сохраняется для любого атома.

Таким образом, мы знаем, что в жидкой среде существует только ближний порядок в расположении атомов. При плавлении изменяются межатомные расстояния и координационное число. В литературе описаны многие теоретические модели строения жидкости, включая квазигазовую и квазикристаллическую теории. В основе этих теорий лежат представления о бесструктурном (вблизи критической температуры) или близком по структуре к кристаллическому (вблизи температуры затвердевания) состояниях расплава соответственно. Эти теории не позволяют описать структуру расплава в широком интервале температур.

Наиболее проработанными для качественного описания взаимодействия атомов в расплаве являются представления статистической физики (статистической термодинамики), основанные на рассмотрении закономерностей в системах с большим количеством взаимодействующих частиц (атомов), на получении распределения плотности вероятностей различных энергетических состояний взаимодействующих частиц – распределении Гиббса:

$$\omega_i = \frac{\exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{\theta}\right)\Omega(\varepsilon_i)}{\sum \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{\theta}\right)\Omega(\varepsilon_i)}, \qquad (7.4)$$

где ε_i – энергия системы, находящейся в i-м состоянии; $\Omega(\varepsilon_i)$ – набор состояний, в которых может находиться система с энергией ε_i; θ – модуль или характеристика состояния системы, температура системы. В формуле (7.4) знаменатель называют *функцией состояний.*

Используя представления статистической физики и феноменологической термодинамики, можно качественно описать структурное состояние расплавов.

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2021. Пп. 1.4, 3.1.5.

7.2.2. Структура расплавов

Сплавы металлов в жидком состоянии называют *расплавами.* Расплавы обычно имеют сложное микронеоднородное строение, которое изменяется по мере роста температуры от плавления до кипения расплава. Вблизи температуры плавления расплав содержит кристаллоподобные кластеры атомов и межкластерную разупорядоченную (квазигазовую) составляющую, т.е. две структурные составляющие, суммарная доля которых составляет единицу:

$$\psi_{кл} + \psi_{кг} = 1, \qquad (7.5)$$

где $\psi_{кл}$ – доля расплава в кристаллоподобных кластерах; $\psi_{кг}$ – доля квазигазовой, полностью разупорядоченной составляющей расплава.

Вполне очевидно, что соотношение этих структурных составляющих определяется природой расплава (характером межатомного взаимодействия) и его температурой.

Важной характеристикой металлических расплавов является температура полного структурного разупорядочения, т.е. температура, при которой $\psi_{кг} \to 1$. Температура полного структурного разупорядочения лежит в интервале $(1{,}4–2{,}1)T_{пл}$, причем для многих металлов (Si, Al, Li, Ni, W) составляет $1{,}55T_{пл}$. При температуре плавления металлов величина $\psi_{кг}$ = 0,23–0,46. Долю разупорядоченной составляющей расплава можно оценить по формуле:

$$\psi_{кг} = \frac{\mathrm{R}T_{пл}}{\Delta H_{пл}}, \qquad (7.6)$$

где R – универсальная газовая постоянная; $T_{пл}$ – температура плавления; $\Delta H_{пл}$ – теплота (энтальпия) плавления.

Отсутствие дальнего порядка в расположении атомов расплава не позволяет представить его структуру, состоящей из повторяющихся элементарных ячеек, как это делается для кристаллов. Можно лишь высказать предположения вероятностного характера о распределении частиц в окрестности любого атома. Данные о наиболее часто встречающихся расстояниях между двумя отдельными атомами в расплаве можно получить с помощью *дифракционных* методов. Эти методы позволяют построить представления о

ближнем порядке, о ближайшем окружении атомов, т.е. о второй, третьей, а при определенных условиях и о более далеких координационных сферах, а также о способах сочленения областей ближнего порядка.

Среди дифракционных методов используют рассеяние рентгеновских лучей, нейтронов и электронов. Расплавы, рассеивая моноэнергетическое рентгеновское излучение, дают определенную дифракционную картину, которая может быть описана с помощью функции распределения интенсивности рассеянных лучей в зависимости от длины волны и угла падения излучения. Дифракционная картина при интерференции рентгеновских лучей, рассеянных в определенном направлении всеми атомами (электронами), и содержит информацию о распределении расстояний между рассеивающими центрами (атомами) в данном расплаве.

Дифракция нейтронов происходит на ядрах атомов, чьи геометрические размеры намного меньше длины волны нейтронов. Получаемая дифракционная картина характеризуется сферической симметрией, что облегчает обработку данных. Так как сечения рассеяния нейтронов на ядрах относительно малые, то требуются достаточно большие (сантиметры) объемы расплава. В силу сильной зависимости амплитуды рассеяния от состава ядра, можно исследовать изменения изотопного состава ядер.

Электроны при взаимодействии с расплавом рассеиваются существенно сильнее, чем рентгеновское излучение. Поэтому применение методов электронной дифракции ограничено исследованиями тонких слоев расплава толщиной 0,01–0,1 мкм. Зависимость интенсивности рассеяния от угла дифракции сильнее, чем в случае рентгеновских лучей. В то время как амплитуда атомного рассеяния для рентгеновских лучей пропорциональна примерно квадрату порядкового номера элемента Z^2, для электронного рассеяния на элементах с малыми Z соблюдается примерная пропорциональность $Z^{1/3}$. Благодаря этому с помощью электронной дифракции можно с высокой чувствительностью обнаружить положение и тяжелых, и легких атомов, что нельзя сделать при использовании рентгеновских лучей.

Структурный анализ одноатомного расплава. Итак, структурный анализ позволяет исследовать ближайшее окружение заранее выбранного (любого) атома в расплаве, т.е. найти *функцию*

распределения атомов вокруг любого атома. Введем понятие функции распределения атомов (рис. 7.3).

Определим среднее число атомов в слое, толщиной d$\boldsymbol{r}$ на расстоянии r от заданного атома A. Число атомов dn в шаровом слое d$\boldsymbol{r}$ равно произведению объема шарового слоя на функцию распределения плотности атомов по радиусу $R(r)$:

$$\mathrm{d}n = 4\pi r^2 R(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}. \qquad (7.7)$$

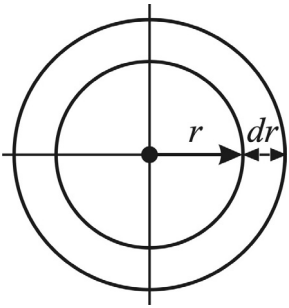


Рис. 7.3. Окружение заранее выбранного атома расплава

Функцию $R(\boldsymbol{r})$ радиального распределения плотности атомов (локальная плотность числа атомов на расстоянии $\boldsymbol{r}$) называют *парной функцией радиального распределения* атомов. По сути, эта функция есть вероятность нахождения атома на заданном расстоянии от заранее выбранного атома. Эта функция легко нормируется. При $r \to \infty$ функция $R(\boldsymbol{r})$ становится численно равной средней плотности атомов, т.е. $R(\boldsymbol{r}) \sim n_\circ = \frac{N}{V}$, где N – число атомов в объеме, V – объем.

Функцию $R(r)$ можно сделать безразмерной:

$$\frac{R(r)}{n_\circ} = g(r), \qquad (7.8).$$

где $g(\boldsymbol{r})$ – безразмерная функция радиального распределения атомов вблизи заданного атома, описывающая окружение типичного атома, точнее вероятность распределения атомов на заданном расстоянии от выбранного (любого) атома.

Для получения $g(\boldsymbol{r})$ используют метод когерентного рассеяния, например, рентгеновского излучения на расплаве. При рассеянии рентгеновского излучения *интенсивность рассеяния* в обратном пространстве соответствует распределению атомов в прямом пространстве.

Обычный вид функции, описывающей интенсивность рассеяния излучения, имеет следующий вид:

$$I = I_\circ N f^2(\boldsymbol{K})\, a(\boldsymbol{K}) \qquad (7.9)$$

или
$$I = Nf^2\left[1+\int_0^{\infty} 4\pi r^2 R(r)\frac{\sin(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r})}{\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}\,\mathrm{d}r\right], \qquad (7.10)$$

где I_o – коэффициент, связанный с интенсивностью падающего потока; N – число атомов, участвующих в рассеянии излучения; $f(K)$ – атомный фактор рассеяния, т.е. фактор, учитывающий электронное строение атома; $a(\boldsymbol{K})$ – *структурный фактор рассеяния*, описывающий интерференцию волн, рассеянных атомами конкретной структуры в направлении приемника излучения, т.е. фактор, связанный с распределением атомов в прямом пространстве $g(r)$. В формулах (7.9) и (7.10) $\boldsymbol{K} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_o$ – вектор рассеяния, т.е. разность волновых векторов излучения падающего $(\boldsymbol{k}_o)$ и рассеянного $(\boldsymbol{k})$. Модуль вектора обратной решетки $K = 4\pi/\lambda\sin(\theta)$, где λ – длина волны излучения, а 2θ – угол отклонения пучка. Так как модуль $\boldsymbol{K}$ зависит от длины волны излучения и угла рассеяния излучения, то при исследовании структуры расплавов используют или метод сканирования по углу падения излучения на расплав, или изменение длины волны (энергии), например, используя полиэнергетическое распределение излучения.

Типичный график функции интенсивности рассеяния на расплаве показан на рис. 7.4,*а*. Как видно из формул (7.9) и (7.10) интенсивность рассеяния непосредственно связана со структурным фактором и функцией радиального распределения атомов в расплаве. После соответствующего преобразования функции интенсивности рассеяния излучения[1] (фурье-преобразование отношения I/I_o) можно получить $a(K)$ (рис. 7.4,*б*) и его связь с $g(r)$.

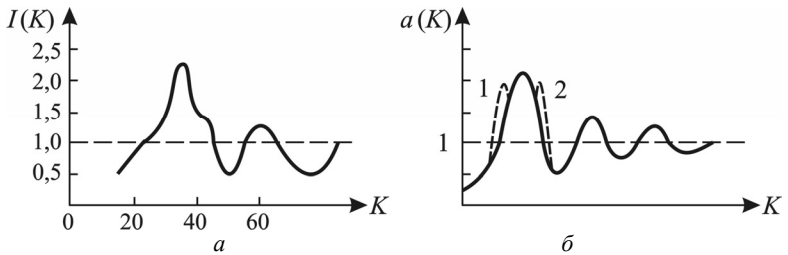


Рис. 7.4. Общий вид зависимости функции интенсивности рассеяния $I(K)$ (*а*) и формы пиков структурного фактора для расплава (*б*)

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 3. П. 9.4.1.

Для моноатомной жидкости между структурным фактором и радиальным распределением атомов существуют следующие соотношения:

$$a(K) = 1 + 4\pi n_{\circ} \int_0^{\infty} [g(r) - 1] \frac{\sin(\boldsymbol{Kr})}{\boldsymbol{Kr}} r^2 \mathrm{d}r; ; \qquad (7.11)$$

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 n_{\circ}} \int_0^{\infty} [a(K) - 1] \frac{\sin(\boldsymbol{Kr})}{\boldsymbol{Kr}} K^2 \mathrm{d}K. \qquad (7.12)$$

Структурный фактор и строение моноатомного расплава. Структурный фактор рассеяния $a(K)$, учитывающий расположение атомов в обратном пространстве и, следовательно, связанный с распределением атомов в прямом пространстве, несет информацию о строении расплава и, следовательно, силах межатомной связи в расплаве. Поэтому, зная характер зависимости структурного фактора от значений вектора обратной решетки[1] $\boldsymbol{K}$, можно получить информацию не только о строении расплава, но и о термодинамических функциях, описывающих взаимодействие атомов в расплаве. Обычно структурный фактор имеет вид осциллирующей функции в зависимости от величин K. Как видно из рис. 7.4,*б* и формулы (7.11) для малых длин волн (и больших $K \to \infty$) функция $a(K) \to 1$, т.е. осцилляции волнового процесса затухают и значение структурного фактора стремится к единице.

Как видно на рис. 7.4,*б*, наибольшую информацию о структуре жидкости несут первые пики $a(K)$. Пик *1* отображает тип межатомной связи. Ширина основного пика – мера жесткости межатомной связи. Чем шире пик, тем слабее связь. Симметричный пик – это однородная, металлическая связь атомов. Дополнительный пик *2* – плечо – свидетельствует о наличии доли ковалентной связи, и поэтому появляются два среднестатистических межатомных расстояния между ближайшими соседями.

По форме первого пика $a(K)$ жидкие металлы можно разбить на три группы:

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 1.2.4.

1) щелочные, щелочноземельные, благородные, 3*d* металлы, Al, Tl, Pd, Pt, Zr, РЗМ, где $a(K)$ имеет симметричный первый максимум – это признак металлической связи в жидкости;

2) металлы Zn, Cd, H*g* – имеют асимметричный первый пик на $a(K)$, т.е. в этих металлах наряду с металлической связью атомов присутствуют компоненты неких направленных связей;

3) Ga, Sn, Sb, Bi, Si, Ge, In – имеют побочный максимум на первом пике справа – так называемое *плечо*. Наличие плеча означает, что кроме металлической связи в расплавах имеет место или наличие определенной доли ковалентной связи, или, по другому мнению, это результат поляризуемости ионного остова (электронов) атома.

Чем больше межатомные расстояния в расплаве, тем ниже высота первого пика. С ростом температуры расплава высота пика $a(K)$ уменьшается (увеличиваются межатомные расстояния), осцилляции и другие пики исчезают из-за разупорядочения расплава и уменьшения степени ближнего упорядочения. Например, при отношении $T/T_{\text{пл}} = 3{,}6$ отношение высот пиков соответствующих структурных факторов равно 0,7. При переохлаждении (см. гл. 5, пп. 5.4.5, 5.4.8) жидкости высота пика $a(K)$ возрастает, в том числе за счет уменьшения амплитуды колебания атомов.

Функция радиального распределения атомов в моноатомном расплаве. Безразмерная функция радиального распределения атомов характеризует распределение плотности атомов в зависимости от расстояния (радиуса) от заданного атома расплава. Фактически $g(r)$ описывает распределение атомной плотности в пространстве и имеет вид осциллирующей функции. Типичный вид функции показан на рис. 7.5.

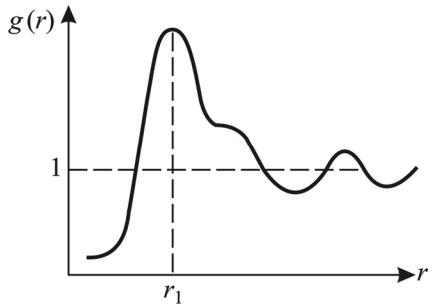


Рис. 7.5. Общий вид графика функции радиального распределения атомов

Как видно из рисунка, максимум при $r = r_1$ показывает место максимальной плотности атомов или наиболее вероятное расстояние между атомами в расплаве. Осцилляции $g(r)$ с ростом r – это признак

дальнего порядка, а их затухание – признак разрушения дальнего порядка. С позиций оценки степени порядка в распределении атомов форма кривой $g(r)$ изменяется так, как показано на рис. 7.6.

При полном беспорядке в расплаве (рис. 7.6,*а*) функция вырождается в прямую линию, при ближнем порядке (рис. 7.6,*б*) осцилляции носят затухающий характер, а при наличии дальнего порядка (рис. 7.6,*в*) наблюдается одинаковое периодическое изменение атомной плотности.

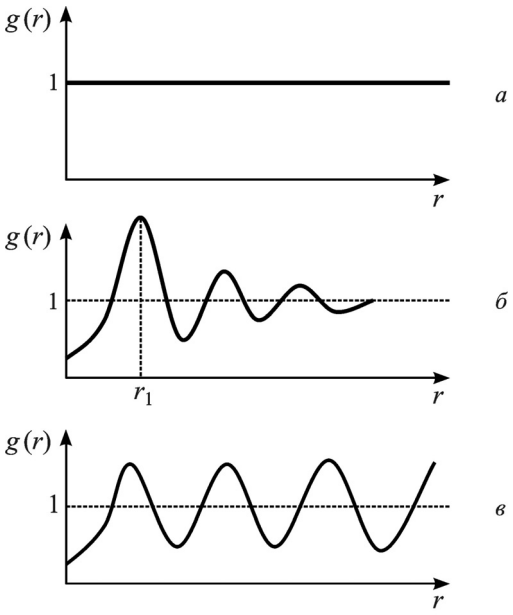


Рис. 7.6. Вид функции радиального распределения атомов в зависимости от расстояния от выбранного атома для различных степеней порядка атомов в расплаве: *а* – полный беспорядок (псевдогаз); *б* – ближний порядок; *в* – дальний порядок

Величина $\boldsymbol{r}_1$ позволяет определить среднее (наиболее вероятное) межатомное расстояние в расплаве, его зависимость от состава в сложных по составу расплавах. Раздвоение первого максимума свидетельствует о наличии в расплаве двух наиболее вероятных расстояний между атомами. Площадь под первым пиком позволяет определить количество атомов в первой координационной сфере, т.е. среднее *координационное число* в расплаве в следующем виде:

$$\overline{Z} = \int_0^{r_1} 4\pi r^2 R(r)\mathrm{d}r \,. \qquad (7.13)$$

Структурный анализ двухкомпонентного расплава. Для расплава *A–B* интерференционная функция $I(K)$ будет состоять из суммы *парциальных интерференционных функций* пар атомов *A–A*,

A–B, *B–B*: I_{AA}, I_{AB}, I_{BB}, т.е. необходимо получить функции рассеяния излучения от каждого типа пар атомов. Для этого можно использовать три различных вида излучения (например, рентгеновское, нейтроны и электроны) или использовать разные волны рентгеновского излучения. В последнем случае для получения $I_{ij}(K)$ сплава *A–B* необходимо взять три сплава *A–B* одинакового состава, но использовать разные амплитуды когерентного рассеяния. При применении нейтронов используют методы: изотопного замещения атомов (например, в Cu вводят Cu^{63} и Cu^{65}), надтепловые нейтроны (т.е. с большим значением $K \geq 5$ нм$^{-1}$) или поляризованные нейтроны. В результате получим систему из трех уравнений, обработка и решение которых даст парциальные значения:

- структурных факторов $a_{ij} - a_{11}(K)$, $a_{12}(K)$, $a_{22}(K)$;
- функций радиальных распределений $g_{ij} - g_{11}(r)$, $g_{12}(r)$, $g_{22}(r)$.

Атом 1(i) – это всегда центральный (выбранный) атом, а 2(j) – легирующий компонент или примесь. В двухкомпонентном расплаве будут разные комбинации окружений атомов 1–1, 1–2, 2–2.

Для двухкомпонентного расплава справедливы следующие выражения:

число атомов в шаровом слое dr:

$$\mathrm{d}n_{ij} = 4\pi r^2 R_{ij}(r)\mathrm{d}r; \qquad (7.14)$$

функция радиального распределения для пары атомов *i–j*:

$$g_{ij}(r) = \frac{R_{ij}(r)}{n_{j\circ}}. \qquad (7.15)$$

Соответственно, структурный фактор будет равен:

$$a_{ij}(K) = 1 + n_\circ \int [g_{ij}(r) - 1]\exp(-i\boldsymbol{Kr})\mathrm{d}r, \qquad (7.16)$$

где $n_\circ$ – среднее число атомов в единичном объеме.

На рис. 7.7 показан типичный вид парциальных кривых функции структурного фактора пар атомов Cu-Cu, Cu-Sn, Sn-Sn расплава Cu_6Sn_5. Взаимное расположение парциальных кривых $a_{ij}(K)$ отражает характер межатомного взаимодействия одноименных и разноименных атомов. Например, в случае примерного равенства

энергий межатомного взаимодействия (см. п. 5.6.3) одноименных (*A–A*, *B–B*) и разноименных (*A–B*) атомов первый максимум кривой $a_{AB}(K)$ лежит между максимумами $a_{AA}(K)$ и $a_{BB}(K)$.

Функция, описывающая суммарную интенсивность когерентного рассеяния двухкомпонентной жидкостью, имеет следующий вид:

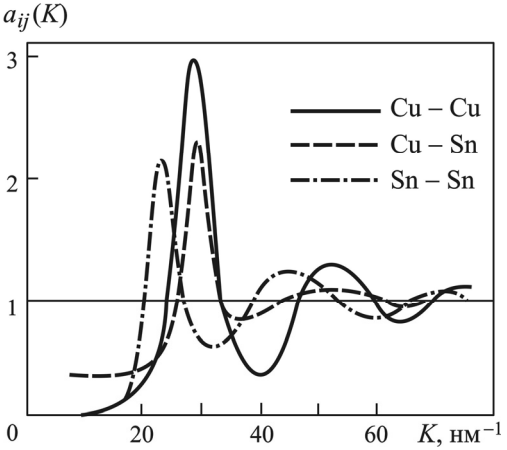


Рис. 7.7. Парциальные функции структурного фактора пар атомов Cu–Cu, Cu–Sn, Sn–Sn расплава Cu_6Sn_5

$$I(k) = I_{\circ}N[x_1f_1^2 + x_2f_2^2 + x_1^2f_1^2(a_{11}-1) + \\ + x_2^2f_2^2(a_{22}-1) + 2x_1x_2f_1f_2(a_{12}-1)], \tag{7.17}$$

где x_i – мольные доли компонентов жидкости; f_i – парциальные атомные факторы рассеяния; N – число рассеивающих атомов; a_{ij} – парциальные структурные факторы.

Парциальное координационное число расплава:

$$z_{ij} = \int_0^{r_1} 4\pi r^2 R_{ij}(r)\mathrm{d}r. \tag{7.18}$$

Среднее координационное число можно выразить через парциальные величины:

$$\overline{z} = x_1y_1^2z_{11} + x_2y_2^2z_{22} + 2x_1x_2y_1y_2z_{12}, \tag{7.19}$$

где $$y_1 = \frac{f_1}{x_1f_1 + x_2f_2}, \qquad y_2 = \frac{f_2}{x_1f_1 + x_2f_2}. \tag{7.20}$$

Структурный фактор двухкомпонентного расплава $a_{ij}(K)$ позволяет дать характеристику типа межатомной связи в расплаве. Ширина основного пика – мера жесткости межатомной связи. Чем

шире пик, тем слабее связь. Симметричный пик – это однородная, металлическая связь атомов. Дополнительный пик типа 1 (см. рис. 7.4,*б*) – это свидетельство химического упорядочения в расплаве, причем высота пика дает величину параметра упорядочения. Дополнительный пик типа 2 (плечо), свидетельствует о наличии доли ковалентной связи и поэтому появляются два среднестатистических межатомных расстояния между ближайшими соседями.

Функция радиального распределения атомов в бинарном расплаве $g_{ij}(r)$. Как и для одноатомного расплава, это распределение плотности атомов, а точнее вероятность нахождения атомов в районе r_1, r_2 и т.д. Если первый максимум раздваивается, то это означает наличие двух наиболее вероятных расстояний между атомами из-за наличия ковалентной или ионной составляющих межатомной связи наряду с металлической связью. По величине r_1 можно определить среднее межатомное расстояние, его зависимость от состава в расплаве *A*–*B*. Площадь первого пика $R_{ij}(r)$ дает координационное число (формулы (7.18)–(7.20)). Для полностью неупорядоченного сплава $g_{ij}(r) \approx 1$, т.е. гладкая линия. Раздвоение второго пика – свидетельство расслоения в бинарном расплаве. Чем выше минимум M_1 (рис. 7.8), тем больше вероятность группировки атомов *B*. Анализ кривой $g_{ij}(r)$ показывает, что в расплаве в каждой координационной сфере r_1, r_2 и т.д. присутствует определенное число атомов n_1, n_2 …

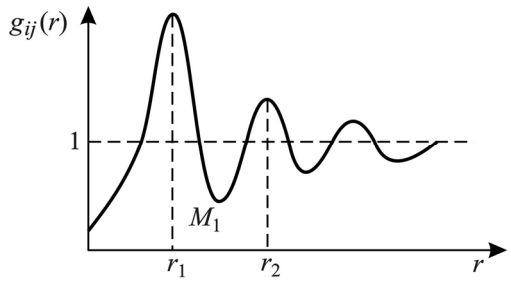


Рис. 7.8. Общий вид кривой функции радиального распределения атомов в бинарном расплаве

Применительно к двух- и многокомпонентным расплавам важно знать не только геометрическое размещение атомов (т.е. геометрическую корреляцию атомов в районе выбранного атома и на определенном расстоянии – в окружении), но и корреляцию концентрации (концентрации у выбранного атома и концентрации в окружении) или плотности атомов (плотности атомов у выбранного атома и плотности в окружении). Поэтому, кроме структурного фактора a_{ij}, для многокомпонентных расплавов вводят *флуктуационные*

(см. п. 5.4.7) *структурные факторы* $S_{ij}(K)$, описывающие корреляцию плотности – S_{NN} (плотность–плотность), концентрации – S_{CC} (концентрация–концентрация), плотности с концентрацией – S_{NC} (плотность–концентрация). Фактор S_{NC} – отражает так называемую промежуточную корреляцию (корреляция плотность–концентрация).

Эти структурные факторы позволяют по изменению интенсивности рассеяния рентгеновского излучения анализировать изменения плотности атомов, их концентрации или того и другого во взаимосвязи.

Флуктуационные структурные факторы $S_{ij}(K)$ связаны со структурными факторами $a_{ij}(K)$ следующими соотношениями (7.21):

$$\begin{gathered} S_{NN}(K) = x_1^2 a_{11}(K) + x_2^2 a_{22}(K) + 2x_1 x_2 a_{12}(K); \\ S_{NC}(K) = x_1 x_2 [x_1 (a_{11}(K) - a_{12}(K)) - x_2 (a_{22}(K) - a_{12}(K))]; \\ S_{CC}(K) = x_1 x_2 [1 + x_1 x_2 (a_{11}(K) + a_{22}(K) + a_{12}(K))]. \end{gathered} \quad (7.21)$$

Если все $a_{ij}(K)$ одинаковы, то

$S_{NN} = a(K)$, $S_{NC} = 0$, $S_{CC} = x_1 x_2$.

Графическое изображение флуктуационных структурных факторов расплава Cu_6Sn_5 от величины волнового вектора $\boldsymbol{K}$ представлено на рис. 7.9, из которого видно, что при $K \to \infty$ имеем:

$S_{NN} \to 1$, $S_{NC} \to 0$, $S_{CC} \to x_1 x_2$.

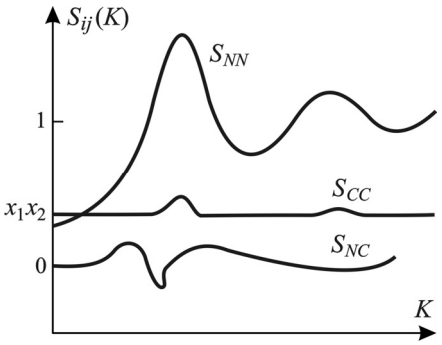


Рис. 7.9. Флуктуационные структурные факторы расплава Cu_6Sn_5

7.2.3. Связь структурных парциальных факторов с физическими и физико-химическими свойствами расплавов

При малых значениях волнового вектора ($K \to 0$) структурные парциальные факторы и структурные флуктуационные факторы для бинарных расплавов имеют следующий вид (7.22):

$$a_{11}(0) = n_o kT\chi_т - \frac{x_2}{x_1} + A\left(\delta - \frac{1}{x_1}\right)^2,$$

$$a_{12}(0) = n_o kT\chi_т + 1 + A\left(\delta - \frac{1}{x_1}\right)\left(\delta + \frac{1}{x_2}\right), \qquad (7.22)$$

$$a_{22}(0) = n_o kT\chi_т - \frac{x_1}{x_2} + A\left(\delta + \frac{1}{x_2}\right)^2,$$

$$S_{NN}(0) = n_o kT\chi_т + A\delta^2, \quad S_{NC}(0) = -A\delta^2, \quad S_{CC}(0) = A,$$

где $\chi_т$ – изотермическая сжимаемость; $A = x_1 x_2 \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial \ln a_1}\right)_{p,\,T}$;

$\delta = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial x_1}\right)_{p,\,N}$; a_1 – термодинамическая активность первого компонента; V – объем расплава.

Таким образом, из формул (7.22) видно, что структурные факторы непосредственно связаны с изотермической сжимаемостью расплава, термодинамической активностью, молярными концентрациями компонентов и объемом расплава.

Для регулярных растворов, когда энтальпия смешения $\Delta H_{см} = WNx_1x_2$, а энтропия смешения равна энтропии идеального раствора $(\Delta S_{см} = \Delta S_{ид})$, получают простое выражение для флуктуационного структурного фактора S_{CC}:

$$S_{CC}(0) = \frac{x_1 x_2}{1 - 2\Omega\frac{x_1 x_2}{kT}}, \qquad (7.23)$$

где $\Omega = zN\left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}\right)$ – *параметр взаимодействия* (*энергия взаимообмена*), а выражение в скобках – *энергия смешения* компонентов A и B; ε_{ij} – энергия взаимодействия атомов.

Как известно из физической химии, для идеального раствора энергия взаимообмена $W = 0$ и, следовательно, из формулы (7.23) следует, что $S_{CC}(0) = x_1x_2$. Если $S_{CC}(0) > x_1x_2$, то это означает, что

при данных концентрациях компонентов существует заметная флуктуация концентрации и, следовательно, существует тенденция к расслоению расплава. Если $S_{CC}(0) < x_1 x_2$, то расслоение подавлено и, следовательно, имеет место образование растворов.

Из изложенного выше следуют два важных вывода. Во-первых, структурные факторы, экспериментально определяемые для расплава, позволяют получить информацию о характере межатомного взаимодействия в расплаве (растворе). Во-вторых, наличие связи структурных факторов с термодинамическими функциями позволяет использовать экспериментальные данные для классификации металлических расплавов.

7.2.4. Классификация расплавов

В основу классификации расплавов обычно закладывается связь структура–свойства. Прежде чем приступить к рассмотрению такой классификации расплавов, приведем некоторые данные по связи между характером отклонений от идеального поведения расплава и межатомным взаимодействием.

Напомним, что идеальный раствор – это раствор, для которого выполняется закон Рауля для давления паров *i*-го компонента над расплавом (см. пп. 5.5.3, 5.6.4):

$$p_i = p_i^{\circ} x_i \,, \tag{7.24}$$

где p_i° – давление насыщенных паров над расплавом чистого металла A, x_i – мольная доля i-го компонента расплава. При образовании идеального расплава (раствора) изменение энтальпии $\Delta H = 0,$ изменение объема $\Delta V_i = 0$ и изменение свободной энергии Гиббса $\Delta \overline{G}_i^{\text{ид}} = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{\circ} = \mu_i - \mu_i^{\circ} = \mathrm{R}T \ln x_i,$ термодинамическая активность $a_i = \gamma_i x_i$ и $\Delta\mu_i^{\text{ид}} = \mathrm{R}T \ln x_i$. В реальных растворах $\Delta G > \Delta G^{\text{ид}},$ причем $\Delta G^{\text{изб}} = \Delta G - \Delta G^{\text{ид}} = \Delta H - T\Delta S^{\text{изб}} \gtreqless 0,$ т.е. в реальных жидкометаллических системах наблюдаются и положительные, и отрицательные отклонения от идеального поведения.

Кроме того, напомним, что если обозначить энергии взаимодействия атомов как ε_{ij}, то из термодинамики (квазигазовой модели

растворов) известно, что параметр взаимодействия в бинарном расплаве (см. п. 5.6.4):

$$\Omega = zN\left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}\right), \tag{7.25}$$

энергия смешения:

$$\varepsilon_{\text{см}} = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}, \tag{7.26}$$

энергия упорядочения:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} - \varepsilon_{AB}. \tag{7.27}$$

При образовании расплава из A и B возможны три типа взаимодействий между ближайшими соседями: A-A, B-B, A-B. Для качественного анализа используем уравнение Ван Лаара (7.28), частным случаем которого является уравнение Рауля (7.24):

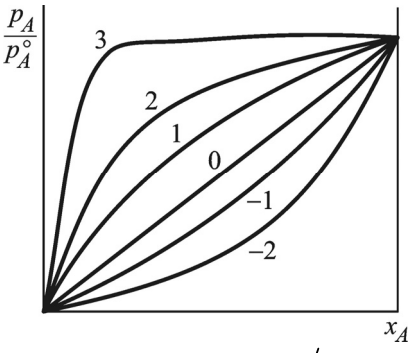


Рис. 7.10. Зависимость p_A / p_A° от мольной доли компонента A в бинарном расплаве A–B для различных значений параметра θ

$$p_A = p_A^\circ x_A \exp^{(1-x_A)^2\theta}, \tag{7.28}$$

где $\theta = \Omega/kT$, а Ω – энергия взаимообмена (7.24), которая учитывает различие в характере взаимодействия однородных и разнородных атомов. Легко видеть, что при $\theta = 0$ формула (7.28) становится уравнением Рауля (7.24), а раствор ведет себя как идеальный. График функции (7.28) показан на рис. 7.10 в зависимости от различных значений параметра θ. Появление максимума (при $\theta = 3$) на теоретической кривой соответствует расслоению в системе с появлением двухфазной области. Положительное отклонение от идеальности ($\theta > 0$) ведет к ограниченной растворимости.

При смешении компонентов A и B возможны следующие варианты соотношений энергий межатомного взаимодействия в бинарном расплаве:

1. $|\varepsilon_{AB}| = \left|\frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}}{2}\right|$, то $\Delta H^M = 0$ и смесь атомов A и B образует неупорядоченную систему (идеальный раствор) и в этом случае $\Delta S^M = \Delta S^{\text{ид}} = -R \cdot (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$.

2. $|\varepsilon_{AB}| > \left|\frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}}{2}\right|$, то $\Delta H^M < 0$. В этом случае будет отрицательное отклонение от закона Рауля. На рис. 7.10 – это кривые, соответствующие $\theta = -1$ и -2.

3. $|\varepsilon_{AB}| < \left|\frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}}{2}\right|$, то $\Delta H^M > 0$. Положительное отклонение от закона Рауля. На рис. 7.10 – это кривые, соответствующие $\theta = +1$, $+2$, $+3$.

Беря за основу соотношение энергии межатомного взаимодействия, можно провести классификацию бинарных расплавов с учетом особенностей в значениях парциальных $a_{ij}(K)$ и флуктуационных $S_{CC}(K)$ структурных факторов.

Первая группа расплавов типа *A–B*, для которых выполняется примерное равенство энергий взаимодействия однородных и разнородных атомов: $\varepsilon_{AA} \approx \varepsilon_{BB} \approx \varepsilon_{AB}$. При кристаллизации этих расплавов формируются широкие области растворов (Al–Ag, Cd–Hg, Bi–Sn, In–Sn и др.) и некоторые эвтектики с определенной растворимостью, образованные атомами с примерно равными размерами и строением электронных оболочек (Na–K, Pb–Bi, K–Cs и др.). Для этих расплавов характерны минимальные значения избыточных значений термодинамических потенциалов $\Delta H^{\text{изб}}$, $\Delta G^{\text{изб}}$ (т.е. $\Delta\Phi^{\text{изб}} \to \min$), минимальное изменение объема ($\Delta V \to \min$) и, как видно из рис. 7.10 и уравнения (7.28), а ≈ 0, т.е. эти расплавы близки к идеальным.

Для таких расплавов парциальные структурные факторы $a_{ij}(K)$ имеют симметричные первые максимумы (металлическая связь), причем первый максимум $a_{12}(0)$ лежит между $a_{11}(0)$ и $a_{22}(0)$ (см. рис. 7.7). С ростом температуры пики $a_{ij}(0)$ уменьшаются. Флуктуационный структурный фактор $S_{CC}(0) \approx x_1 x_2$.

Для этой группы расплавов характерен плавный ход изотермических свойств (вязкость, электросопротивление, поверхностное

натяжение) от состава. При температурах ликвидуса в расплаве образуются группировки одноименных атомов (кластеры) типа A_m и B_n. Например, в расплаве Bi–Sb предполагают существование кластеров типа Bi_4 и Sb_4.

По основным свойствам в эту группу расплавов примыкают расплавы, для которых $\varepsilon_{AA} \approx \varepsilon_{BB} \geq \varepsilon_{AB}$. Это простые эвтектические системы, имеющие умеренные положительные отклонения избыточных $\Delta S^{изб} > 0$ и $\Delta G^{изб} > 0$, энтальпии $\Delta H > 0$, положительное отклонение ($\theta > 0$, см. рис. 7.10) от идеальности. С ростом температуры поведение таких расплавов аналогично первой группе. Их структура отлична только вблизи температуры ликвидуса, а с ростом температуры отличие снимается.

Вторая группа расплавов типа *A–B*, для которых выполняется следующее соотношение энергий взаимодействия атомов $\varepsilon_{AB} > \varepsilon_{AA}$ и ε_{BB}, т.е. энергия взаимодействия разнородных атомов больше энергии взаимодействия одноименных атомов. Для такой группы расплавов характерно отрицательное отклонение от закона Рауля (на рис. 7.10 кривые, соответствующие $\theta = -1$ и -2). Эти расплавы кристаллизуются с образованием твердых растворов[1] или конгруэнтных соединений. Для них характерно отрицательные изменения термодинамических функций ($\Delta\Phi^{изб} < 0$), причем, чем больше разница в энергиях U_{ij}, тем больше эффект, т.е. экзотермическое смешение атомов, уменьшение объема $-\Delta V < 0$, особенно, если ионы компонентов *A* и *B* значительно отличаются по размеру, заряду и электроотрицательности.

Для таких расплавов парциальные структурные факторы $a_{ij}(K)$ имеют субпик (пик 1 рис. 7.4,*б*), образование которого – признак химического упорядочения в виде соединения. По взаимному расположению парциальных пиков a_{11}, a_{12}, a_{22} можно судить о характере взаимодействия компонентов. Сдвиг a_{12} к a_{22} или к a_{11} признак твердого раствора замещения. Как для твердого раствора, так и для соединения наблюдаются отрицательные отклонения активности от идеальности. Однако для соединения это отклонение более сильное. К тому же при образовании соединения сильно уменьшается объем и $S_{CC}(0) \to 0$.

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 3.3.2.

Для состава Hg_2Na (рис. 7.11) минимум на экспериментальной кривой $S_{CC}(0)$ свидетельствует об упорядочении по типу соединения. При нагреве (перегреве) расплава с соединением функция радиального распределения g_{ij} изменяются так, что исчезают осцилляции, размывается первый пик.

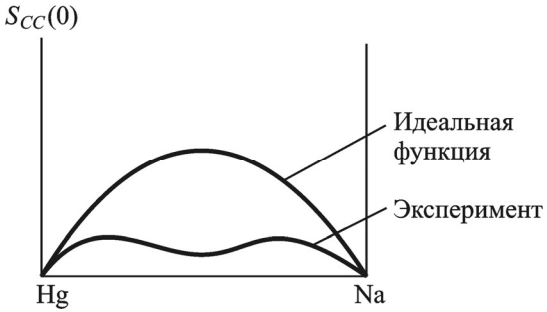


Рис. 7.11. Зависимость флуктуационного структурного фактора от состава расплава Hg–Na

В случае непрерывных рядов (твердых) растворов изотермы вязкости – монотонные линии, изогнутые в ту или иную сторону: Ag–Au, Cu–Ag, Cu–Au или линейная зависимость: Pb–Sn, Sb–Bi, Sn–Bi. Это связано с тем, что компоненты имеют близкие атомные объемы, сходное строение электронных оболочек, энергии связи атомов не очень отличаются.

Для систем с соединением изотермы вязкости имеют максимум при концентрациях, соответствующих составу соединения (пологий или острый). Устойчивость соединения определяется (в первом приближении) формой конгруэнтного максимума на диаграмме и температурой плавления. Чем «острее» максимум на кривой ликвидуса, тем больше оснований ожидать наличия структурных группировок соединения в расплаве. Если в бинарной системе имеется ряд близких по устойчивости, по температурам плавления соединений (интерметаллидов), то максимум на изотерме вязкости располагается в области образования этих соединений, не соответствуя строго составу какого-либо из них.

При повышении температуры максимумы на изотермах вязкости уменьшаются по высоте и сглаживаются. Максимумы свидетельствуют о том, что в жидких сплавах действуют те же силы, которыми обусловлено существование соединений в твердом теле. Эти силы приводят к определенной координации атомов или даже к возникновению преимущественных группировок атомов внутри жидкого расплава, что соответствует данным структурных иссле-

дований жидких сплавов. С ростом температуры группировки атомов разрушаются.

К рассматриваемой группе расплавов относятся сплавы щелочных, щелочноземельных элементов с элементами III – V групп таблицы Д.И. Менделеева (Li–Pb, Mg–Ag, Cu–Mg, Sn–Mg, Pb–Mg, Cd–Mg и др.), для которых вблизи температуры плавления характерно наличие структурных группировок атомов типа A_mB_n. На концентрационной изотермической зависимости свойств от состава всегда наблюдается особенность (экстремум, перегиб) при составе близком к составу соединения A_mB_n.

Возникает вопрос об оценке устойчивости таких соединений, часто интерметаллических по своей природе. Мерой устойчивости соединений является величина изменения энергии Гиббса или энтальпии при образовании соединения, отнесенная к одному грамматому или молю сплава. Для соединения A_mB_n:

$$\Delta H_{1\text{ат}} = \frac{\Delta H}{m+n}, \qquad (7.29)$$

где ΔH – изменение энтальпии при образовании соединения; m – число атомов A в соединении и n – число атомов B в соединении. Чем больше изменение $\Delta H_{1\text{ат}}$ при образовании соединения, тем оно прочнее.

Устойчивость соединения зависит от типа межатомной связи. В соединениях обычно реализуется смешанный вид связи: ионной, ковалентной и металлической, но чаще всего это комбинация ионной и ковалентной связей. Если величина $\Delta H_{1\text{ат}} = (-40) \div (-180)$ кДж/моль · сплава, то связь – ионная, если $\Delta H_{1\text{ат}} = (-12) \div (-35)$ кДж/моль · сплава, то ковалентная.

Кроме того, для оценки устойчивости соединений можно использовать разницу электроотрицательностей компонентов расплава путем использования следующей зависимости:

$$\Delta H = -aZ(\chi_A - \chi_B)^2, \qquad (7.30)$$

где Z – число валентных связей; a – константа; χ_A и χ_B – электроотрицательности[1] компонентов A и B соответственно. Чем больше разница электроотрицательностей компонентов, тем больше изме-

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 3.1.5.

нение энтальпии на один атом соединения ($\Delta H_{1ат}$) и тем прочнее соединение. Например, для соединения Li_3Sb:

$$Z = 3,\ \chi_{Sb} - \chi_{Li} = 0{,}9,$$

$$\Delta H = -234{,}5 \text{ кДж/моль} \cdot \text{соединения}$$

или $$\Delta H_{1ат} = -58{,}6 \text{ кДж/моль} \cdot \text{сплава}.$$

В соединениях систем типа Ni–As обычно реализуется смешанная ионно-ковалентно-металлическая связь. Металлическая связь преобладает в электронных соединениях и фазах Лавеса. В соединениях типа $A^{III}B^{V}$ превалирует ковалентная связь.

Расплавы систем, содержащих соединения, обычно имеют экстремумы на зависимостях $\Delta G^{изб}$ и ΔH, резкое изменение $\Delta\overline{S}_i$ от состава. Всегда отрицательное отклонение от идеальности (см. рис. 7.10). При составах соединения в расплаве наблюдается высокое электросопротивление, уменьшается мольный объем. Система с соединениями при смешении претерпевает изменение объема $\Delta V < 0$. По мере роста температуры $\Delta V \to 0$: например, изменение объема в расплаве Mg_2Pb равно $\Delta V/V = 8$ % при 823 К и только 1,5 % при 1073 К. Кстати, системы с ионным характером связи дают большее изменение объемов: в системе Li–Pb при образовании соединений $Li_{22}Pb_5$ и Li_7Pb_5 изменение объема составило порядка 19 % , а в системе C_S–In до 40 % .

Третья группа расплавов типа *A–B*, для которых выполняется следующее соотношение энергий взаимодействия атомов $\varepsilon_{AA} > \varepsilon_{BB} > \varepsilon_{AB}$, т.е. энергия взаимодействия одноименных атомов различна и больше энергии взаимодействия разноименных атомов. Такие расплавы характеризуются расслоением в жидком состоянии (Li–Na, Na–Cs, Zn–Pb, Zn–Bi и др.). Это – эвтектические сплавы со склонностью к расслоению, с перегибом на кривой ликвидуса. Для расплавов этой группы наблюдается положительное отклонение от идеальности ($\theta > 0$, см. рис. 7.10), положительное отклонения избыточных $\Delta S^{изб} > 0$ и $\Delta G^{изб} > 0$, энтальпии $\Delta H > 0$, $\Delta V > 0$.

На зависимостях структурного фактора от состава при определенных (критических) значениях концентрации (x_c) и температуры (T_c) наблюдается пик:

$$a(K) \sim \frac{1}{b_1(T-T_c)+b_2(x-x_c)^2+b_3K^2}, \qquad (7.31)$$

где b_i – константы.

При соответствующих значениях волнового вектора $\boldsymbol{K}$ флуктуационный структурный фактор $S_{CC}(K)$ имеет максимум.

На концентрационной зависимости изотерм свойств (например, вязкости) расплавов этого типа, как правило, наблюдаются линейные зависимости или небольшие (отрицательные) отклонения от линейной зависимости. Расплавы склонны к образованию кластеров (размером 0,55–1,04 нм) типа A_m и B_n.

7.2.5. Ассоциированные растворы

Приведенная выше классификация расплавов показывает, что между диаграммами состояния систем элементов, структурой расплава и термодинамическими функциями существует определенная связь. Выше мы видели, что во всех системах возможны образования кластеров различного типа одноименных (A_i, B_j) или разноименных (A_iB_j) атомов. Кластеры атомов называют *ассоциациями, комплексами, группировками, областями локального порядка* и т.п.

В многочисленных научных работах показано, что время жизни кластера составляет $\sim 10^{-7}$–10^{-8} с. Например, в расплаве In_2Bi при температуре 853 К время «жизни» кластеров составляет $\sim 4 \cdot 10^{-7}$ с. Это намного больше, чем время существования флуктуаций концентрации, которое определяется периодом тепловых колебаний атомов ($\sim 10^{-14}$ с), или диффузионного[1] перескока атомов ($\sim 10^{-10}$ с), поэтому не следует их путать. Флуктуация – это случайное отклонение статистических величин (концентрации) от средних.

Комплексы находятся в равновесии друг с другом и с атомами (мономерами) расплава A и B, т.е. идет постоянное образование (возникновение) и разрушение комплексов. При равновесии выполняются равенства химических потенциалов комплексов и отдельных атомов: $\mu_{A_i} = i \cdot \mu_{A_1}$, $\mu_{B_i} = i \cdot \mu_{B_1}$, $\mu_{A_iB_j} = i \cdot \mu_{A_1B_j}$ и т.д.

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 3.4.2.

Здесь μ_{A_i}, μ_{B_i}, $\mu_{A_iB_j}$ химические потенциалы комплексов. Раствор, в котором есть комплексы, называют *ассоциированным*.

Если общее число молей A и B равны n_A и n_B, а число молей фактически образовавшихся комплексов равны n_{A_i}, n_{B_i}, $n_{A_iB_j}$, то:

$$n_A = \sum_i i \cdot n_{A_i} + \sum_i \sum_j i \cdot n_{A_iB_j} \quad \text{и} \quad n_B = \sum_i i \cdot n_{B_i} + \sum_i \sum_j j \cdot n_{A_iB_j}. \quad (7.32)$$

Это уравнения самого общего вида, из которых можно получить: $\mathrm{d}G = \mu_{A_1} dn_A + \mu_{B_1} dn_B$ и доказать, что $\mu_A = \mu_{A_1}$ и $\mu_B = \mu_{B_1}$, причем $\mu_{A_1} = \mu_A^\circ + \mathrm{R}T \ln(\gamma_A x_A)$ и $\mu_{B_1} = \mu_B^\circ + \mathrm{R}T \ln(\gamma_B x_B)$, где γ_A и γ_B – коэффициенты активности; a_A и a_B – термодинамические активности.

Как правило, в жидких металлах чистые компоненты не ассоциированы, т.е. $x_{A_1}^\circ = 1$ и $x_{B_1}^\circ = 1$ и $\gamma_A = \dfrac{x_{A_1}}{x_A}$, $a_A = x_{A_1}$, $\gamma_B = \dfrac{x_{B_1}}{x_B}$, $a_B = x_{B_1}$. Значит, в идеальных ассоциированных смесях активность компонентов равна мольной доле не связанных в комплексы молекул. Но чем больше величина константы равновесия реакции комплексообразования (т.е. чем прочнее образующийся в растворе комплекс), тем больше в данной системе отклонение от идеального поведения. Коэффициент активности компонентов (γ) в ассоциированном растворе определяется числом атомов в комплексе и числом мономеров независимо от способа ассоциации.

Образование комплексов чистых компонентов дает положительное отклонение активности от идеальности, а комплексов A_iB_j отрицательное отклонение. Константа равновесия реакции комплексообразования:

$$K = \frac{x_{AB}}{x_{A_1} x_{B_1}} = \frac{x_{AB}}{x_A x_B (1 + x_{AB})^2 - x_{AB}}, \quad (7.33)$$

$$\Delta H = \Delta H_{AB}^\circ \frac{x_{AB}}{1 + x_{AB}}, \quad (7.34)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S^{\text{ид}} + \frac{\Delta H - \Delta G^{\text{изб}}}{T}, \qquad (7.35)$$

где ΔS_1 – изменение энтропии при реакции образования комплекса (непосредственно связана со стандартными термодинамическими характеристиками реакции комплексообразования, обусловлена уменьшением числа возможных способов ориентации мономерных молекул при связывании их в комплексе, всегда отрицательна); ΔS_2 – конфигурационная составляющая (определяется уменьшением числа независимых частиц в системе и появлением третьей разновидности частиц (AB), всегда положительна).

В случае $K = \infty$, что соответствует максимальному протеканию реакции образования ассоциата, $\Delta S_2 = 0$, а полная энтропия отрицательна.

Состав разноименных комплексов в расплаве A–B обычно близок составу соединений в твердой фазе, особенно, если соединение плавится конгруэнтно. Примеры приведены в табл. 7.2. Из данных таблицы видно, что состав комплексов в расплаве в большинстве случаев совпадает с составом интерметаллидов в сплаве.

Таблица 7.2

Состав интерметаллидов и комплексов в бинарных системах

Система A–B	Интерметаллиды в сплаве	Комплексы	
		Состав	T, К
Ag–Al	A_3B, A_2B	A_3B, A_2B, AB	1273
Au–Zn	A_3B, A_5B_3, AB, AB_2, AB_3, AB_8	A_3B, AB, AB_2, AB_3	1080
Na–Sn	$A_{15}B_4$, A_3B, A_2B, A_3B_2, AB, AB_2, AB_3, AB_4, AB_6	A_2B, AB	1273

Для исследования строения кластеров перспективным является EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) – метод, в основе которого лежит изучение тонкой структуры поглощения рентгеновского излучения в области энергий выше края поглощения (порядка 1 кэВ). Метод позволяет определить расположение (расстояние) соседних атомов.

В заключение отметим основные моменты: в расплавах существует ближний порядок в расположении атомов; во всех видах сплавов выше температуры ликвидуса существуют комплексы или

одноименных, или разноименных атомов; степень ближнего порядка и концентрация комплексов снижаются по мере нагревания расплава и приближения температуры к температуре кипения; комплексы представляют собой подвижные ассоциации атомов, время жизни которых составляет ~ 10^{-7}–10^{-8} с.

В расплавах металлов межатомная связь всегда металлическая, при которой электроны делокализованы. Если металлы и металлоиды образуют устойчивые химические молекулы (соединения), то усиливается локализация электронов, что отражается в увеличении электросопротивления расплава. Удельное электросопротивление бинарного расплава может измениться при относительно небольшом изменении состава в несколько раз. Например, удельное электросопротивление натрия возросло в 20 раз при добавлении в расплав 20 % свинца, что связано с образованием комплексов, связывающих электроны. Значительная локализация электронов происходит при стехиометрических концентрациях компонентов в расплаве. Таким образом, электропроводность является эффективным способом тестирования структуры расплавов.

Различие между жидким и твердым состояниями наиболее сильно проявляется при приложении напряжений: жидкость под действием сколь угодно малых напряжений изменяет форму за счет вязкого течения, а твердое тело сначала деформируется упруго.

7.3. Формирование структуры при затвердевании расплава

Как мы видели выше, структурное состояние расплава определяется его температурой и составом. При фиксированном составе структура затвердевшего твердого тела будет определяться исходным строением расплава, т.е. температурой нагревания и скоростью охлаждения (закалки) расплава. По крайней мере, быстрое охлаждение может подавить структурные перестройки в расплаве. В материаловедении регулирование скорости охлаждения расплава – наиболее эффективный способ формирования структуры материалов. Как видно на рис. 7.12, по мере роста скорости охлаждения расплава (сверху вниз) происходит диспергирование микроструктуры, увеличение пересыщения твердых растворов и рост гомогенности сплава.

При очень больших скоростях охлаждения (>10^5 К/с) можно «закалить» расплав, т.е. зафиксировать при комнатной температуре строение, близкое к строению расплава при начальной температуре, например, аморфный сплав (АМС на рис. 7.12).

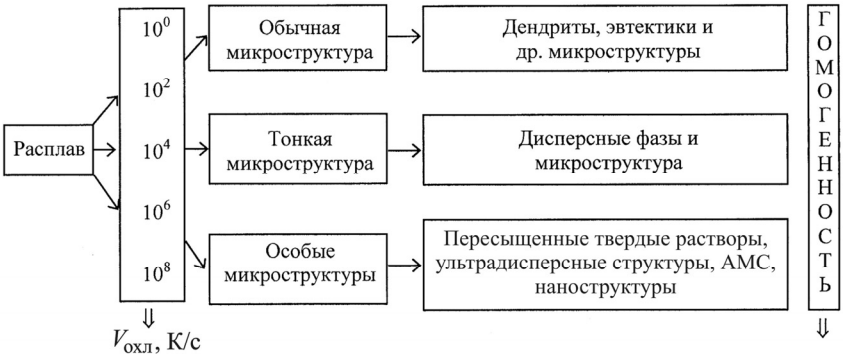


Рис. 7.12. Зависимость дисперсности структурных элементов от скорости охлаждения расплава

Таким образом, изменяя скорость охлаждения, можно получить: монокристаллическую, поликристаллическую, микрокристаллическую или нанокристаллическую структуры или аморфную структуру.

7.3.1. Контролируемое затвердевание расплава

Процесс затвердевания расплава зависит от многих технологических факторов, основным из которых является регулирование отвода скрытой теплоты плавления сплава. Управление теплоотводом позволяет контролировать движение межфазной границы жидкая–твердая фазы, что необходимо для формирования структуры сплава в слитке.

Тепловой поток при затвердевании. Контролируемое затвердевание расплава обеспечивается управлением *теплоотвода* скрытой теплоты плавления и теплоты перегрева расплава выше температуры плавления таким образом, чтобы граница раздела фаз жидкая–твердая двигалась с контролируемой скоростью. Это обеспечивается регулированием градиента температуры в твердой (∇T_S) и

жидкой (∇T_L) фазах вблизи поверхности раздела фаз. Основной источник тепла – это скрытая теплота плавления Q.

Если обозначить коэффициенты теплопроводности[1] твердого тела (S) и жидкости (L) через λ_S и λ_L, а скорость движения межфазной границы через v и плотность материала через ρ, то уравнение теплового баланса для плоской поверхности раздела в цилиндре, показанном на рис. 7.13, можно представить в следующем виде:

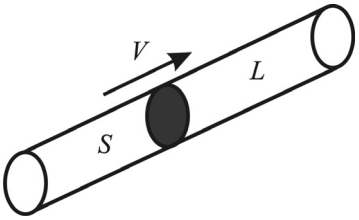


Рис. 7.13. Схема движения фронта затвердевания расплава

$$\lambda_S \nabla T_S - \lambda_L \nabla T_L = \rho Q v. \tag{7.36}$$

Отсюда скорость движения фронта затвердевания:

$$v = \frac{\lambda_S \nabla T_S - \lambda_L \nabla T_L}{\rho Q}. \tag{7.37}$$

Из формулы (7.37) видно, что максимальная скорость достигается в том случае, если $\lambda_L \nabla T_L = 0$, т.е. когда градиент температуры в расплаве вблизи поверхности раздела фаз $\nabla T_L = 0$. Тогда максимальная скорость движения границы раздела $v_{\max} = \frac{\lambda_S \nabla T_S}{\rho Q}$. Следовательно, скорость движения фронта затвердевания регулируется путем управления охлаждением твердого тела, регулированием градиента температуры ∇T_S в твердом теле вблизи поверхности раздела фаз, т.е. отводом тепла в окружающую среду. Оценим градиент температуры в твердой фазе:

$$\nabla T_S = \frac{v_{\max} \rho Q}{\lambda_S}. \tag{7.38}$$

Для скоростей движения фронта раздела фаз, применяемых при выращивании монокристаллов (10^{-2}–10^{-4} см/с), температурный градиент в твердой фазе определяют как:

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 3.7.3.

$$\nabla T_S = \left(\frac{2h}{r\lambda_S} \right)^{\frac{1}{2}} (T_{\text{пл}} - T_{\text{о}}), \qquad (7.39)$$

где r – размер кристалла; $T_{\text{о}}$ – температура окружающей среды; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления; h – коэффициент теплопередачи при отводе тепла в окружающую среду.

Из формулы (7.39) видно, что градиент температуры в твердой фазе увеличивается с ростом теплопередачи, пропорционален разности температур плавления и окружающей среды, и уменьшается с увеличением теплопроводности и размера твердой фазы.

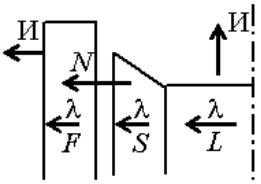


Рис. 7.14. Схема механизмов теплопередачи в системе «форма (*F*) – твердое тело (*S*) – расплав (*L*)»

Так как обычно жидкий металл (сплав) охлаждается в изложницах, то рассмотрим перенос тепла в системе металл–изложница. Часть системы металл–изложница (половина сечения) показана на рис. 7.14.

В разных частях системы *механизмы теплопередачи* будут различные, включая теплопроводность (λ на рис. 7.14) в системе от расплава к форме (изложнице), передачу тепла через границу форма (*F*) – твердое тело (*S*) (*N* – на рис. 7.14), излучение (И – на рис. 7.14) с поверхности жидкости и формы и конвекцию в жидкой фазе, возникающую из-за разницы температур, плотности, концентрации по объему.

Теплопередача в системе на рис. 7.14 будет определяться теплоотдачей от горячей жидкости к стенке, теплопроводностью в стенке, теплоотдачей от стенки более холодной среде. На теплопередачу через границу раздела твердое тело–расплав влияют смачиваемость жидкостью поверхности твердого тела, наличие оксидов и шероховатости поверхности формы (и др.), определяющие так называемое тепловое сопротивление как обратную величину теплопередачи ($R = 1/h$). Тепловое сопротивление R влияет на процесс затвердевания металла особенно в начальный момент и в тех случаях, когда толщина отливки мала, например, при кокильном литье, литье под давлением, закалке из жидкого состояния, при получении порошков распылением расплава. Теплоотдача будет за-

висеть от места контакта металла с формой, от реального теплового сопротивления всех частей системы теплоотвода. Если взять усредненную величину h, то тепловой поток q через границу S–F толщиной z:

$$q = h(T_S - T_\Phi) = \frac{\lambda}{z}(T_S - T_\Phi), \qquad (7.40)$$

где λ – теплопроводность материала формы.

Как видно из формулы (7.40), тепловой поток определяется разницей температур формы и затвердевшей части расплава.

Уместно сделать одно важное замечание. Коэффициент теплопередачи h не является постоянной величиной и изменяется во времени, но для простоты оценок принимаем его постоянным (средним).

Скорость затвердевания расплава определяется теплопередачей в системе расплав–форма. Рассмотрим достижимые скорости охлаждения/теплопередачи (Дж/м$^2 \cdot$К$\cdot$с) расплава в зависимости от состояния изложницы (формы), в которую заливается расплав:

в полированной форме $\sim 4 \cdot 10^3$ Дж/м$^2 \cdot$К$\cdot$с,

в полированной форме с покрытием $\sim 7{,}5 \cdot 10^2$ Дж/м$^2 \cdot$К$\cdot$с,

в массивной или охлаждаемой форме $\sim 5 \cdot 10^3$ Дж/м$^2 \cdot$К$\cdot$с,

в массивной форме с покрытием $\sim 10^3$ Дж/м$^2 \cdot$К$\cdot$с,

при литье под давлением $\sim 10^3$–10^4 Дж/м$^2 \cdot$К$\cdot$с,

при сверхбыстрой закалке $\sim 10^5$–10^6 Дж/м$^2 \cdot$К$\cdot$с.

Быстрое охлаждение расплава, как известно из металловедения, снижает температуры затвердевания и фазовых превращений, что применительно к сплавам выражается в расширении области растворимости легирующих элементов в основе, сопровождается образованием метастабильных фаз, диспергированием структуры (зерен).

Закономерности затвердевания. В проблеме затвердевания расплава рассмотрим вопросы, касающиеся ключевых моментов: зарождения и роста твердой фазы. Как любое диффузионное фазовое[1] превращение затвердевание может быть гомогенным (см. п. 5.4.8) и гетерогенным (см. п. 5.4.9).

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 3.4.

Гомогенное зарождение. Движущей силой перехода жидкого в твердое состояние является изменение свободной энергии атомов. Зарождение твердой фазы в жидкой проходит три стадии: образование кластеров, формирование критического зародыша и, наконец, рост критического зародыша до сверхкритического зародыша твердой фазы.

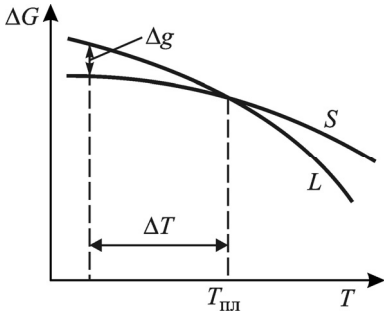


Рис. 7.15. Температурная зависимость изменения свободной энергии жидкой и твердой фаз

На рис. 7.15 показана температурная зависимость изменения свободной энергии твердой (S) и жидкой (L) фаз, где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления. Из рисунка видно, что при температуре менее $T_{\text{пл}}$ более устойчивой является твердая фаза (меньше уровень свободной энергии), а при температуре более $T_{\text{пл}}$ – жидкая фаза, причем $\Delta g = \Delta G_L - \Delta G_S$ является *движущей силой* перехода жидкой фазы в твердую. При $T = T_{\text{пл}}$ движущая сила перехода $\Delta g = 0$; ΔT – это переохлаждение жидкой фазы (см. п. 5.4.5). Как видно на рис. 7.15, чем больше переохлаждение, тем больше термодинамический стимул (Δg) перехода $L \rightarrow S$.

При образовании зародыша твердой фазы в расплаве, например сферической формы, изменение свободной энергии можно записать по аналогии с п. 5.4.8 в виде суммы двух составляющих свободной энергии – изменения на единицу объема (ΔG_V) и на единицу создаваемой поверхности раздела фаз (ΔG_A). Суммарное изменение свободной энергии при объеме зародыша V и площади его поверхности A будет равно ΔG:

$$\Delta G = V\Delta G_V + A\Delta G_A . \qquad (7.41)$$

Из термодинамики (см. п. 5.1) известно, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Тогда для металлов:

$$\Delta G_V = \Delta H - T\frac{\Delta H}{T_{\text{пл}}} = \frac{\Delta H\,(T_{\text{пл}} - T)}{T_{\text{пл}}} = \frac{\Delta H \Delta T}{T_{\text{пл}}} \equiv \frac{Q\Delta H}{T_{\text{пл}}}, \qquad (7.42)$$

где Q – теплота плавления.

Учитывая, что ΔG_A – *поверхностная свободная энергия*, обычно обозначаемая через поверхностную энергию σ_{S-L}, и значения объема и площади поверхности сферического зародыша и подставляя (7.42) в (7.41), получим суммарное изменение свободной энергии для сферического зародыша твердой фазы:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{Q\Delta T}{T_{\text{пл}}} + 4\pi r^2 \sigma_{S-L}. \qquad (7.43)$$

Графики функций ΔG, ΔG_A и ΔG_V показаны на рис. 7.16. Для нахождения критического размера зародыша необходимо $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$.

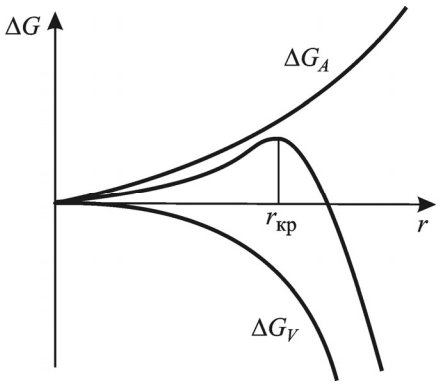


Рис. 7.16. Изменение свободной энергии от размера сферического зародыша твердой фазы

Критический размер зародыша твердой фазы равен:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma_{S-L} T_{\text{пл}}}{Q\Delta T}. \qquad (7.44)$$

Как видно из формулы (7.44), размер критического зародыша зависит от теплофизических констант вещества (σ_{S-L}, $T_{\text{пл}}$, Q) и такой переменной величины, как *переохлаждение расплава* ΔT, причем чем больше переохлаждение, тем меньше критический размер зародыша. Критический размер зародыша, например, для меди $r_{\text{кр}} \sim 10^{-5}$ см, т.е. содержит около 200 атомов.

Следует отметить, что величина переохлаждения расплава значительно влияет на кинетику процесса зарождения твердой фазы. Так, для каждого вещества существует такое переохлаждение $\Delta T_{\max}$, при котором скорость образования зародышей (I) резко возрастает так, как это показано на рис. 7.17. С дальнейшим ростом переохлаждения скорость образования зародышей будет снижаться.

На рис. 7.17 $\Delta T_{\max}$ – это переохлаждение, при котором наблюдается максимальная скорость образования зародышей. По теории

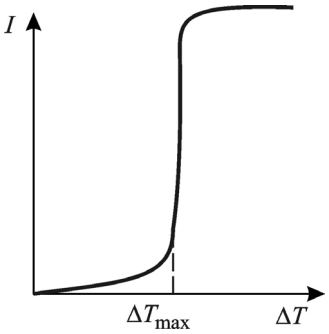


Рис. 7.17. Зависимость скорости образования зародышей твердой фазы от величины переохлаждения вблизи ΔT_{max}

$\Delta T_{max} \sim 0{,}2T_{пл}$, а для ГЦК и ОЦК металлов экспериментально определено $\Delta T_{max} > 0{,}15T_{пл}$. Установлено, например, для ртути $\Delta T_{max} = 77$ К, для олова 118 К, для платины 370 К.

Гетерогенное зарождение. Реальное затвердевание расплава, обычно, происходит при переохлаждениях, менее теоретических значений, указанных выше. Это – результат гетерогенного зарождения, т.е. зарождения на частях твердой фазы: стенках изложницы, пленах, твердых частицах в расплаве и др.

Облегчение зародышеобразования в присутствии поверхности твердого тела наблюдается в тех случаях, когда поверхностная энергия на границе возникшего кристалла и твердой фазы ($\sigma_{C–S}$) меньше, чем на границе кристалл–расплав. Это означает, что уменьшаются затраты энергии на образование поверхности раздела при возникновении кристалла. Следовательно, для образования зародыша критического размера требуется меньшая энергетическая флуктуация и меньшее переохлаждение.

Таким образом, при гетерогенном зарождении важную роль играет поверхностное натяжение (поверхностная энергия) расплава и *смачивание расплавом* мест контакта с твердой фазой. Поверхностная энергия на границе раздела кристалл–подложка будет иметь минимальные значения в случае идентичности в упаковке атомов подложки и образующегося кристалла.

Рассмотрим равновесие зародыша (C) в виде шарового сегмента (капли) на поверхности твердого тела (рис. 7.18), например, на поверхности частицы твердой фазы в расплаве. Условие равновесия капли с твердым телом и жидкостью рассмотрим с помощью векторов *поверхностного натяжения* на поверхностях: твердое тело–жидкость – $\sigma_{S–L}$, зародыш–твердое тело – $\sigma_{C–S}$, зародыш–жидкость – $\sigma_{C–L}$.

Условие равновесия поверхностных натяжений можно записать в следующем виде:

$$\sigma_{S-L} - \sigma_{C-S} = \sigma_{C-L} \cdot \cos\theta, \qquad (7.45)$$

где θ – краевой угол смачивания. Чем лучше жидкость смачивает твердую поверхность, тем меньше угол (больше растекание).

Из геометрии шарового сегмента (см. рис. 7.18) можно получить, что высота зародыша $h = r_{rh}(1 - \cos\theta)$, а объем зародыша $V_{зар} = \pi h^2(r_{rh} - h/3)$, где r_{rh} – радиус поверхности зародыша.

Применительно к гетерогенному зарождению справедливы оценки (7.43) и (7.44), причем свободные энергии гетерогенного и гомогенного зарождения связаны между собой следующим соотношением $\Delta G_{гет} = \Delta G_{гом} f(\theta)$, где $f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$. Отсюда видно, что легкое образование центров гетерогенного затвердевания соответствует малому углу смачивания, т.е. углу между зародышем (*C*) и твердой фазой (*S*). Другими словами, чем меньше θ (лучше смачиваемость), тем меньше $\Delta G_{гет}$ и лучше идет гетерогенное зарождение. В соответствии с (7.45) это означает, что должно быть $\sigma_{C-S} < \sigma_{C-L}$. Гетерогенное зарождение кристаллов на стенках изложницы часто приводит к формированию столбчатой структуры в слитке, если в расплаве присутствуют примеси.

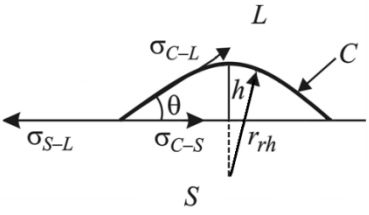


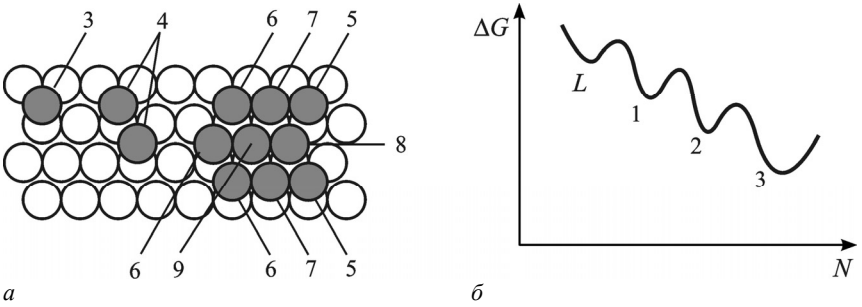
Рис. 7.18. Векторы поверхностного натяжения на границах раздела *C–L*, *C–S*, *S–L*

Как показывает эксперимент, при реальном затвердевании и различных степенях переохлаждения расплава зарождение твердой фазы идет с обязательным участием обоих механизмов зарождения. Это обусловлено присутствием посторонних частиц в расплаве. Чисто гомогенное зарождение можно реализовать в малых количествах (каплях) при высокой чистоте расплава.

Рост твердой фазы. Формирование заданной структуры при затвердевании возможно путем управления движением межфазной границы. Строение границы раздела *S–L* значительно влияет на кинетику и морфологию роста твердой фазы при заданной величине переохлаждения расплава вблизи границы.

Кинетика межфазной границы определяется уровнем свободной энергии атомов в жидкой и твердой фазах. При переходе атома из жидкой фазы на поверхность твердой фазы уровень свободной

энергии понижается, но степень этого понижения зависит от места встраивания атома на поверхности и от количества соседних атомов. Места расположения атомов на поверхности с указанием числа ближайших соседей и изменение свободной энергии атомов при увеличении числа соседних атомов показаны на рис. 7.19. Видно, что на поверхности координационное число атомов изменяется от 3 до 9 (максимального значения) (рис. 7.19,*а*). При переходе атома из расплава (рис. 7.19,*б*) с уровнем свободной энергии (позиция *L*) на поверхность твердого тела его свободная энергия понижается (позиция 1 – атом на поверхности с малым координационным числом; 2 – атом на поверхности с большим координационным числом), но остается выше свободной энергии в объеме (3 – атом в объеме).



а *б*

Рис. 7.19. Расположение атомов на поверхности (*а*) и изменение свободной энергии от количества соседних атомов (*б*)

Это вполне понятно, так как чем больше соседей у атома, тем больше его энергия связи, ниже уровень свободной энергии и устойчивее положение атома.

При затвердевании идет постоянный обмен атомами между жидкой и твердой фазами. Кинетику и морфологию межфазной границы определяют два фактора: структура границы и движущая сила движения границы. Считают, что в общем случае можно выделить два основных *механизма* продвижения поверхности раздела в расплав:

– *ступенчатый или боковой рост,* при котором поверхность передвигается за счет роста ступенек на поверхности, к которым присоединяются атомы из жидкой фазы. Высота ступеньки $a \geq 1$, то есть является межплоскостным расстоянием. Твердая фаза растет за счет прохождения ступенек по поверхности;

– *непрерывный рост*, при котором поверхность раздела движется за счет присоединения атомов из жидкой фазы к любой точке поверхности твердой фазы.

Скорость роста твердой фазы (ν) определяется переохлаждением жидкости, т.е. $\nu = f(\Delta T)$. Рассматривают три *механизма роста твердой фазы*:

1. Рост при двухмерном образовании зародыша:

$$\nu_1 \sim \exp(-\sigma T_{пл}/Q\Delta T_{кр}), \qquad (7.46)$$

где σ – свободная энергия поверхности в расчете на атом; $T_{пл}$ – температура плавления; Q – теплота плавления; $\Delta T_{кр}$ – критическое переохлаждение. При этом механизме для обеспечения роста твердой фазы за счет продвижения ступеней по поверхности раздела необходимо создать двухмерные зародыши на атомно-гладкой (сингулярной) поверхности.

2. Рост за счет присоединения атомов к ступеньке на поверхности, например, выходу винтовой дислокации. Ступенька, образованная винтовой дислокацией, за один оборот вокруг выхода дислокации будет перемещать растущую поверхность на один атомный слой:

$$\nu_2 \sim \Delta T_{кр}^2. \qquad (7.47)$$

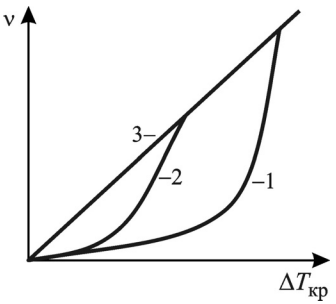


Рис. 7.20. Зависимости скорости роста поверхности для различных механизмов роста

3. Рост на шероховатой поверхности. При малых переохлаждениях будет наблюдаться линейный рост поверхности раздела:

$$\nu_3 \sim \Delta T_{кр}. \qquad (7.48)$$

Скорости роста поверхности для рассмотренных механизмов в зависимости от величины критического переохлаждения представлены на рис. 7.20.

Распределение легирующих элементов и примесей в разбавленных сплавах при затвердевании. Затвердевание сплавов при условии контролируемого (плоского) фронта широко применяется для получения заданного распределения легирующих элементов и особенно примесей. Рассмотрим затвердевание разбавленного би-

нарного сплава в форме цилиндрического слитка. Если слиток расплавлен и затвердевает с одного конца при плоской межфазной границе, то такое затвердевание называется *нормальным.* Если расплавлена часть слитка и эта часть продвигается через оставшуюся твердую фазу так, чтобы плавление и затвердевание совершалось непрерывно, то эта операция называется *зонной плавкой*. При затвердевании важно получить равномерное или заданное распределение легирующего элемента в основе.

Коэффициент распределения. Важной количественной характеристикой равновесия жидкой и твердой фаз является *равновесный коэффициент распределения* (см. п. 5.5.4), например, примеси B в основе A, т.е. коэффициент распределения B в A при условии такого затвердевания (медленного), при котором успевают пройти диффузионные процессы как в жидкости, так и в твердом теле. Коэффициент распределения для определенной (любой) температуры имеет вид:

$$K_{\text{о}} = \frac{C_S}{C_L}. \qquad (7.49)$$

Как видно из рис. 7.21, равновесный коэффициент распределения для выбранного сплава состава $C_{\text{о}}$ равен отношению концентрации компонента B в A в твердой фазе C_S к концентрации в жидкой фазе C_L.

Для диаграмм состояния, когда добавление компонента B понижает температуру плавления основы (рис. 7.21,*а*), $K_{\text{о}} < 1$, а когда добавление компонента B повышает температуру плавления основы (рис. 7.21,*б*), $K_{\text{о}} > 1$.

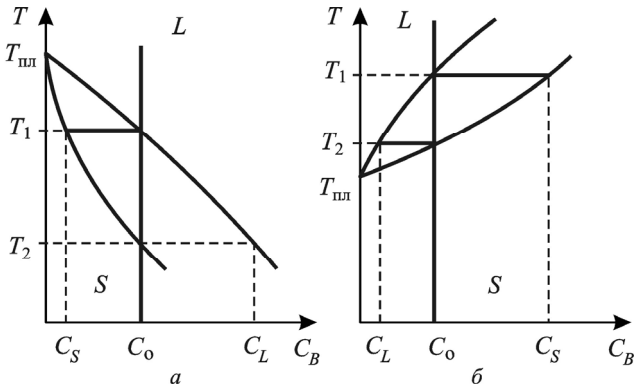


Рис. 7.21. Углы диаграмм состояний для разбавленных бинарных сплавов:
а – $K_{\text{о}} < 1$;
б – $K_{\text{о}} > 1$

В случае равенства концентраций $C_L = C_o$ (при температуре T_1) получаем, что $C_S = C_o K_o$. При равенстве концентраций $C_S = C_o$ (при температуре T_2) справедливо соотношение $C_L = C_o / K_o$.

Если условия неравновесные, что чаще всего и происходит, то вводят *эффективный коэффициент распределения B* в *A*:

$$K_{эф} = K_o / \{K_o + (1 - K_o) \exp(-\nu d / D_L)\}, \qquad (7.50)$$

где ν – скорость движения фронта затвердевания; d – толщина приграничного слоя; D_L – коэффициент диффузии B в жидкости. При $\nu = 0$ $K_{эф} \approx K_o$.

Можно считать, что толщина d изменяется приблизительно от 10^{-3} см при энергичном перемешивании (например, за счет токов Фуко при индукционной плавке) до 10^{-1} см при слабом перемешивании. Толщина приграничного слоя зависит от коэффициента диффузии примеси, вязкости жидкости и режима ее течения. От скорости v эта толщина зависит незначительно.

Коэффициент диффузии примеси в жидкости D_L часто неизвестен, но его величина для многих жидких растворов находится между 10^{-5} и 10^{-4} см^2/с.

Для большинства сплавов, когда добавление компонента B уменьшает температуру плавления сплава (см. рис. 7.21,*а*), эффективный коэффициент распределения находится в интервале значений: $K_o \le K_{эф} < 1$.

Нормальное затвердевание. При нормальном затвердевании (цилиндрического жидкого слитка) в зависимости от условий его проведения могут возникнуть четыре вида распределения растворенного компонента по слитку.

Равновесное затвердевание. Поверхность раздела *S–L* движется настолько медленно, что диффузия успевает пройти и в твердой, и в жидкой фазах. Распределение компонента B по длине слитка будет равномерным и таким, как показано на рис. 7.22,*а*.

Затвердевание при отсутствии перемешивания.

Затвердевание происходит достаточно быстро так, что диффузии в твердой фазе не происходит, а перераспределение компонентов слитка контролируется только диффузией в жидкой фазе. В этом случае по завершению процесса кристаллизации слитка распределение компонента B будет неравномерным.

Рассмотрим более подробно несколько стадий затвердевания. Если затвердевание происходит с одного конца слитка, то при исходной концентрации компонента B в жидкой фазе C_o, равномерно распределенной по длине (рис. 7.22,*а*), концентрация компонента B в первых образующихся кристаллах $C_S = C_oK_o$. В случае, когда $K_o < 1$ эта концентрация $C_S < C_o$, а жидкая фаза содержит избыток компонента B, причем $C_L = C_o/K_o$ (рис. 7.22,*б*). По мере затвердевания этот профиль (качественный) концентраций будет сохраняться по мере движения фронта к концу слитка (рис. 7.22,*в*), причем распределение растворенного компонента B в жидкой фазе перед поверхностью раздела описывается следующей зависимостью:

$$C_L = C_o\{1 + [(1 - K_o)/K_o] \exp(-\nu x/D_L)\}, \qquad (7.51)$$

где D_L – коэффициент диффузии B в жидкости; ν – скорость движения фронта затвердевания; x – расстояние от поверхности раздела S–L. В уравнении (7.51) эффективная толщина слоя, обогащенная компонентом B, задается характеристическим расстоянием D_L/ν.

Трансформация окончательного профиля концентраций произойдет за счет обратной диффузии в твердой фазе и профиль концентрации примет законченный вид, показанный на рис. 7.22,*г*. Отметим некоторые особенности затвердевания при отсутствии перемешивания. Из условия постоянства компонента B в сплаве

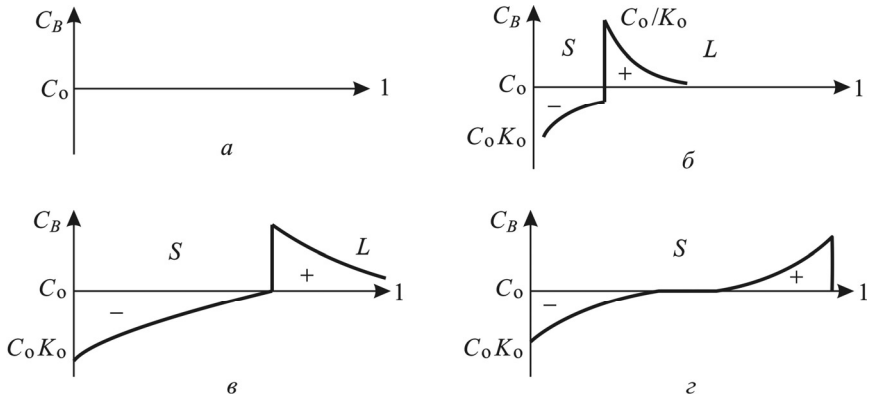


Рис. 7.22. Распределение растворенного компонента B на различных стадиях движения фронта затвердевания

следует, что существует равенство «положительных» и «отрицательных» площадей профилей концентрации. Увеличение или уменьшение скорости затвердевания вызывает изменение профилей, причем рост скорости затвердевание приводит к увеличению концентрации *B* в жидкой фазе.

Затвердевание в условиях перемешивания. Этот случай применим для полного перемешивания жидкой фазы и пренебрежимо малой диффузии в твердой фазе. По сути, перемешивание жидкой фазы увеличивает ее однородность. Концентрация компонента в твердой фазе при направленном (нормальном) затвердевании определяется распределением:

$$C_S = K_{\text{эф}} C_{\text{о}} (1-g)^{K_{\text{о}}-1}, \qquad (7.52)$$

где g – затвердевшая доля жидкой фазы.

При малых скоростях затвердевания $K_{\text{эф}} \approx K_{\text{о}}$. С ростом скорости затвердевания эффективный коэффициент распределения $K_{\text{эф}} \to 1$, причем чем энергичнее перемешивание, тем $K_{\text{эф}} \to K_{\text{о}}$, а при полном смешивании $K_{\text{эф}} = K_{\text{о}}$.

Затвердевание при конвекции. Конвекция возникает из-за градиента температуры и градиента концентрации в жидкости. За счет конвекции вне пограничного слоя состав жидкости будет однородным, а внутри слоя массоперенос осуществляется путем диффузии. Концентрация компонента в твердой фазе определяется распределением:

$$C_S = K_{\text{эф}} C_{\text{о}} (1-g)^{K_{\text{эф}}-1}. \qquad (7.53)$$

Таким образом, в зависимости от условий воздействия на расплав и скорости теплоотвода (затвердевания) можно получить определенный профиль распределения компонента *B* в сплаве *A–B*. Итоговое распределение компонента *B* при нормальном затвердевании показано на рис. 7.23.

Максимальное разделение при нормальной кристаллизации достигается при двух следующих условиях: а) отсутствие диффузии в твердой фазе и б) однородность концентрации в жидкости. К этим условиям можно приблизиться путем выбора такой скорости затвердевания, которая будет велика по сравнению со скоростью

диффузии примеси в твердой фазе, но мала по сравнению со скоростью диффузии примеси в жидкости.

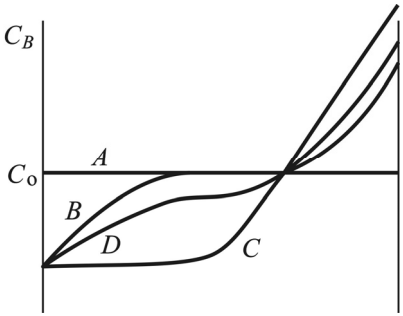


Рис. 7.23. Распределение растворенного компонента при нормальном затвердевании сплава: *A* –диффузия проходит и в твердой, и в жидкой фазах; *B* – диффузия только в жидкости; *C* – полное перемешивание в жидкости; *D* – частичное перемешивание в жидкости (конвекция)

Зонная плавка. В зависимости от цели зонной плавки ее подразделяют на «*зонное рафинирование»* (использование методов зонной плавки в целях очистки) и "*зонное выравнивание*" (использование методов зонной плавки в целях контролируемого ведения легирующего элемента и достижения его равномерного распределения по длине слитка).

Зонная плавка может быть одно- и многопроходной. В последнем случае вдоль слитка одновременно перемещают несколько нагревателей (электронно-лучевых, индукционных, инфракрасных).

Определение точного распределения концентрации примеси в зависимости от расстояния для любого числа прохождения зоны через слиток определенной длины в общем случае является трудной теоретической задачей. Если не учитывать испарение примеси из расплава и предположить, что диффузия примеси в твердой фазе отсутствует, то для оценки распределения примеси по длине слитка можно использовать следующие уравнения материального баланса примеси в расплавленной зоне:

$$dC_n(x) = \frac{K_{эф}}{l}\left[C_{n-1}(x+l) - C_n(x)\right]dx, \quad 0 \le x \le L-l,$$

$$dC_n(x) = \frac{K_{эф}}{L-x}\left[\frac{1}{K_{эф}}C_n(x) - C_n(x)\right]dx, \quad L-l \le x < L,$$

где l – длина зоны, L – длина слитка, $C_n(x) = C_L K_{эф}$ – концентрация примеси в твердой фазе на расстоянии x от начала слитка после

n проходов зоны (на фронте кристаллизации расплава с концентрацией C_L).

В случае, когда примесь первоначально распределена равномерно с концентрацией C_o, решение этих уравнений для одного прохода зоны (n =1) может быть получено в следующем виде:

$$C_1(x) = C_0\left[1-(1-K_{эф})e^{-\frac{K_{эф}x}{l}}\right], \quad 0 \le x \le L-l$$
$$C_1(x) = C_1(L-l)\left(\frac{L-x}{l}\right)^{K_{эф}-1}, \quad L-l \le x < L. \tag{7.54}$$

Заметим, что в случае нормального направленного затвердевания слитка $l = L$. Тогда с учетом того, что $C_1(L-l) = K_{эф}C_0$, уравнение (7.54) сводится к (7.53) .

После одного прохода зоны слиток эффективно очищается от примеси с $K_{эфф} < 1$ только на начальном участке. Конец слитка длиной порядка l содержит повышенное количество примеси (рис. 7.24).



Рис. 7.24. Распределение концентрации примеси после одного прохода расплавленной зоны через слиток с однородной концентрацией C_0

При многопроходной зонной плавке можно снизить средний уровень $C_B \approx 10^{-4}$ ат. %, что свидетельствует о возможности получения высокочистого металла.

Для зонного выравнивания существует несколько вариантов плавки. Один из них состоит в том, что вводимый элемент помещается в начале слитка на длине расплавляемой зоны. При зонной плавке этот элемент распределяется достаточно равномерно по длине слитка.

Возможна зонная плавка с температурным градиентом, основанная на использовании трех процессов: растворения, диффузии и затвердевания. Для этого тонкий слой вводимого компонента помещают между двумя частями основы сплава. В этой части слитка создается такой градиент температуры, который позволяет перемещать введенный компонент (расплавленную зону) в направлении большей температуры. В результате образуется сплав, насыщенный вводимым компонентом.

Таким образом, зонная плавка позволяет проводить как достаточно глубокую очистку материалов, так и заданное (регулируемое) легирование, например, полупроводников и других функциональных материалов.

7.3.2. Затвердевание с искривленной поверхностью раздела

Морфология поверхности раздела. Выше мы рассматривали плоскую поверхность раздела *S–L*, для которой равновесная температура есть температура плавления $T_{\text{пл}}$. Большинство процессов затвердевания протекают в таких условиях, что поверхность *S–L* нестабильна и не плоская, т.е. имеет определенную кривизну. При наличии кривизны поверхности (радиусом *r*) равновесная температура $T_{\text{и}}$ границы *S–L* будет отличаться от температуры плавления на некоторую величину $\Delta T^{!}$, т.е. $T_{\text{и}} = T_{\text{пл}} \pm \Delta T^{!}$, причем, как показано теоретически:

$$\Delta T^{!} = \frac{2\sigma T_{\text{пл}}}{r\,L}, \qquad (7.55)$$

где *L* – скрытая теплота плавления.

Для выпуклой поверхности в жидкость $T_{\text{и}} = T_{\text{пл}} - \Delta T^{!}$. В этом случае твердая фаза стабильнее жидкой фазы (идет затвердевание).

Для вогнутой поверхности в жидкость $T_{и} = T_{пл} + \Delta T^{!}$. В этом случае более стабильна жидкая фаза (расплавление твердой фазы). Чем больше $T_{и}$ отличается от $T_{пл}$, т.е. больше $\Delta T^{!}$, тем выше скорость процесса плавления или затвердевания.

Давно установлено экспериментально, что скорость затвердевания определяется не только величиной $\Delta T^{!}$, но и кристаллографией поверхности, т.е. степенью упаковки атомов (координационным числом) на поверхности. Важную роль играет реальная температура поверхности, определяемая теплоотводом в системе затвердевания. Так как в поверхностном слое при затвердевании выделяется теплота плавления расплава (L), то температура поверхности твердой фазы отличается от средней температуры твердой и жидкой фаз, т.е. $T_{п} \neq T_S$ или T_L. В силу флуктуаций плотности атомов на поверхности и, следовательно, флуктуаций поверхностной энергии, а также различий в условиях теплоотвода на поверхности и диффузионной подвижности атомов могут возникнуть условия для разной скорости роста твердой фазы в различных точках поверхности. Все это будет определять сложную морфологию растущей поверхности.

Кроме этого важную роль в процессе затвердевания, как показано выше (см. п. 7.3.1), будет играть степень переохлаждения расплава. При определенном переохлаждении расплава реализуется *дендритная* форма затвердевания. Как показал Д.К. Чернов, для металлов типичной является дендритная форма затвердевания.

Особенности дендритного роста кристаллов. Свободный дендритный рост возникает в том случае, когда зародыши твердой фазы растут в переохлажденном расплаве, т.е. всегда $T_S > T_L$. Установлено, что дендритный рост идет в соответствии с кристаллографическими направлениями твердой фазы. Дендриты имеют ветвление приблизительно через одинаковые промежутки, которые сокращаются с повышением порядка ветвей. По механизму дендритного роста затвердевает не более 40 % расплава. Как известно из металловедения, дендрит состоит из центрального ствола (первая ветвь) с определенным радиусом кривизны и ветвей второго, третьего и более высоких порядков, определяемых предпочтительными направлениями роста в соответствии с кристаллографическими особенностями сплава. В обычных условиях кристаллизации

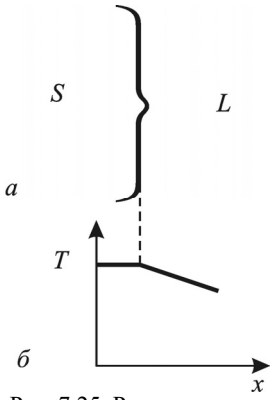


Рис. 7.25. Распределение температуры у вершины бугорка

наблюдается свободный дендритный рост. Известны три стадии дендритного роста: неустойчивость сферических центров кристаллизации при их росте; рост центрального ствола дендрита; неравновесный рост ветвей дендрита.

Неустойчивость сферических центров кристаллизации при их росте. Сферический центр кристаллизации растет устойчиво только до определенного размера (радиуса). Принимая во внимание то, что критический радиус образования центров затвердевания определяется (7.44), получают *абсолютный критерий неустойчивости* сферического образования $r = r_{кр}\,(7 + 4\lambda_S/\lambda_L) = 11r_{кр}$ при равенстве теплопроводностей твердой и жидкой фаз $\lambda_S \approx \lambda_L$. Сферическая форма зародыша по мере роста нарушается при $r \geq 11r_{кр}$ вследствие анизотропии свободной энергии поверхности σ. На поверхности образуются выступы – бугорки – как будущие ветви дендритов. Достаточно изменения σ на 1 % чтобы появились бугорки (рис. 7.25,*а*). У основания бугорка из-за выделения теплоты плавления при затвердевании жидкости переохлаждение будет меньше, чем на кончике бугорка (рис. 7.25,*б*). Поэтому скорость затвердевания у основания бугорка будет слабее, чем у вершины. Но на некотором расстоянии от возникшего выступа зародится новый бугорок (бугорки), каждый из которых может стать ветвью дендрита.

Условия роста центрального ствола дендрита. Растущий бугорок – это ветвь дендрита. Скорость перемещения кончика дендрита зависит от скорости отвода тепла в жидкости, которая зависит от формы ветви, объема расплава, температуры кончика дендрита и определяется величиной *общего переохлаждения* жидкости, которую можно представить в виде суммы трех составляющих:

$$\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2 + \Delta T_3. \qquad (7.56)$$

Напомним, что переохлаждение расплава следует рассматривать как аналог движущей силы затвердевания, так как $\Delta G \sim Q\Delta T/T_{пл}$.

Как показано на рис. 7.26, $\Delta T_1 = T_п - T_L$ – разница температур между поверхностью (в любой ее точке) и расплавом, удаленным от этой поверхности – это фактически движущая сила, под действием которой тепло отводится от поверхности раздела в расплав. $\Delta T_2 = T_п - T_и$ – разница температур поверхности и равновесной температурой для искривленной поверхности – это движущая сила кинетики процесса, протекающего на поверхности раздела. $\Delta T_3 = T_к - T_S$ – разница температур вершины бугорка (кончика) и плоской поверхности раздела – это движущая сила, способствующая увеличению радиуса кривизны. При устойчивом росте дендрита ΔT и все ее слагаемые (7.56) постоянные величины.

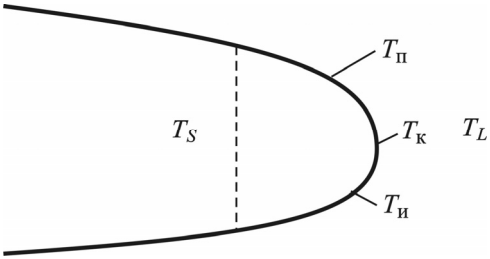


Рис. 7.26. Обозначения температур у вершины дендрита

Долю расплава V_r, затвердевшего по механизму роста дендритов, можно оценить по формуле: $V_r = c_p\Delta T/Q$, где c_p – теплоемкость, ΔT – начальное переохлаждение.

Например, для Pb при $\Delta T = 1$ °C $V_r = 0{,}5$ %, а если $\Delta T = 80$ °C, $V_r = 40$ %.

Для устойчивого роста дендрита скорость роста $\nu \sim (\Delta T/r)^n$, показатель n может принимать значения от 1,2 до 2.

Неравновесный рост дендритов. На этой стадии наблюдается ветвление дендрита. Периодическое ветвление – признак того, что распределение температуры и объем кончика дендрита изменяются периодически. На устойчивой стадии идет обычное ветвление, начальная стадия которого показана на рис. 7.27.

Затем наступает стадия неустойчивого роста, при которой на кончике дендрита образуется несколько более мелких бугорков, чем сам кончик, т.е. $r_к < r_{осн}$. Неустойчивость наступает после определенного размера $r_d < 2r_{осн}$ в результате местного искажения поверхности – морфологической неустойчивости.

Рассмотрим причины вторичного ветвления на поверхности основного ствола дендрита. На рис. 7.28 пунктирной линией показана

изотерма T_2 (T_L), т.е. температура расплава вблизи поверхности дендрита с температурой T_1 (T_S), причем $T_L < T_S$.

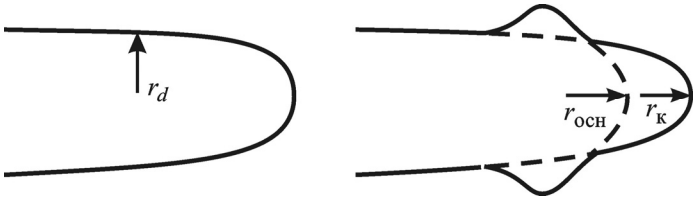


Рис. 7.27. Стадия начала ветвления дендрита:
а – исходное состояние дендрита (до ветвления);
б – стадия начала ветвления дендрита

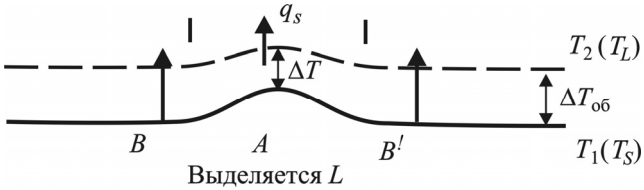


Рис. 7.28. Распределение профиля температуры у бугорка на поверхности первичного ствола дендрита

На участке $BB^!$ при образовании бугорка выделяется скрытая теплота плавления Q, в результате которой на этом участке снижается переохлаждение жидкости относительно твердой фазы вследствие теплового потока q_S так, что $\Delta T < \Delta T_{об}$, т.е. ниже общего ($\Delta T_{об}$) переохлаждения. Этот градиент меньше, чем требуется для роста твердой фазы. Поэтому на участке $BB^!$ термодинамически запрещено образование других искажений (бугорков).

Следующая боковая ветвь дендрита может зародиться на некотором расстоянии AB от участка $BB^!$, в том месте, где переохлаждение $\Delta T \geq \Delta T_{об}$. Чем больше требуемое ΔT, тем больше минимальное расстояние AB между боковыми ветвями дендрита. Поэтому вторичное ветвление оказывается зависимым (одной ветви от другой) из-за выделения теплоты плавления (Q) вокруг бугорка. Расстояние между соседними ветвями дендрита обратно пропорционально ΔT, а скорость роста ветвей есть степенная функция от ΔT. Замечено, что вторичная ветвь возникает от вершины дендрита на

расстоянии $h \sim 2{,}5r_d$ (см. рис. 7.27,*а*), равном длине волны морфологического возмущения. Всякое последующее поколение ветвей имеет более тонкие ветви с меньшими расстояниями между ними, так как из-за выделения Q степень переохлаждения остаточного расплава постепенно уменьшается.

Скорость бокового роста $\nu_б$ от времени τ имеет следующую зависимость:

$$\nu_б \sim \tau^n, \qquad (7.57)$$

причем $\tau < \tau_{инк} = 8l_{1-2}/\nu_б$, где l_{1-2} – наименьшее расстояние между ветвями у вершины дендрита, $\tau_{инк}$ – длительность инкубационного периода роста.

Существуют два механизма укрупнения. *Динамическое*, т.е. укрупнение в условиях конкурирующего роста боковых ветвей, идет на первом этапе ветвления. При этом вырастает ограниченное число ветвей. *Изотермическое* укрупнение, т.е. укрупнение на стадии низкого переохлаждения, при этом основным механизмом роста являются капиллярные силы (между первыми ветвями). На этом этапе растут короткие «неактивные» ветви между «активными» ветвями на стадии малого переохлаждения жидкости. При больших ΔT по соседству с растущими кристаллами (ветвями дендрита) возникает отрицательное давление из-за «нехватки» расплава, которое может вызвать кавитацию (износ) кристалла.

После прекращения роста ветвей дендрита междендритные промежутки постепенно заполняются затвердевающим расплавом. На этой стадии образуется *междендритная пористость*. Причем, чем больше температурный интервал между линиями ДСС (диаграммы состояний сплавов) ликвидус–солидус, тем больше пористость.

Следует особо подчеркнуть, что при очень больших переохлаждениях расплава ΔT скорость зарождения новых кристаллов настолько велика, что процесс роста дендритов можно прервать, что приводит к измельчению зерна.

Образование ячеистой структуры. *Концентрационное переохлаждение.* Ранее мы установили (рис. 7.22), что жидкая фаза, находящаяся в контакте с движущийся поверхностью раздела *S–L*, имеет иной состав, чем основная масса расплава. В зависимости от

того, больше или меньше единицы коэффициент распределения K_o, температура ликвидуса жидкой фазы в контакте с поверхностью раздела будет больше или меньше температуры этой фазы на достаточном удалении от поверхности раздела (средней для расплава). Например, для систем с $K_o < 1$ у фронта затвердевания образуется избыток компонента B или примеси ($C_B = C_o/K_o$). Как видно из ДСС (см. рис. 7.21,*а*), увеличенной концентрации B соответствует меньшая температура, т.е. температура расплава вблизи поверхности раздела будет ниже температуры ликвидуса основного расплава. Таким образом, возникает переохлаждение даже в том случае, если температура жидкой фазы повсюду превышает температуру поверхности раздела, благодаря чему затвердевание сопровождается отводом тепла из жидкой фазы в твердую.

На рис. 7.29,*а* показано изменение концентрации у плоской поверхности раздела в устойчивом состоянии без перемешивания и конвекции.

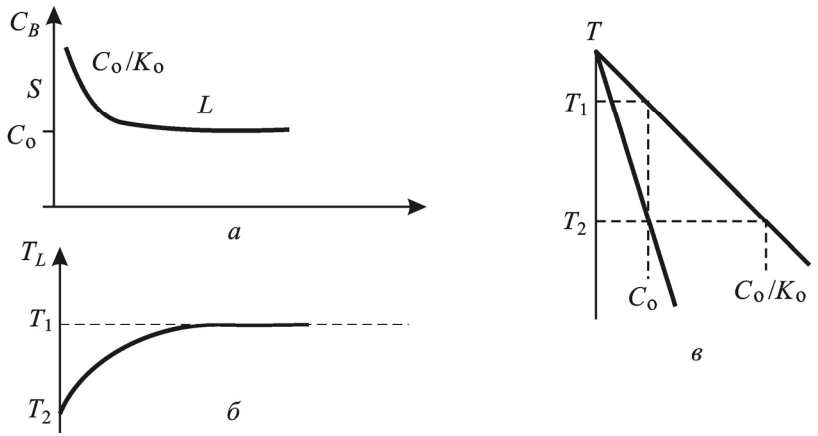


Рис. 7.29. Изменение концентрации (*а*), температуры ликвидуса (*б*) у поверхности раздела фаз и участок ДСС (*в*)

На рис. 7.29,*в* воспроизведен участок ДСС (см. рис. 7.21), на котором показано, как изменяется температура ликвидуса в зависимости от состава. Видно, что с ростом концентрации B в жидкой фазе равновесная температура понижается. Иными словами, увеличение концентрации B в жидкой фазе вызывает понижение температуры на границе раздела S–L. Здесь T_1 – температура ликвидуса

состава C_o, которая характеризует температуру основной массы жидкой фазы на сколь угодно большом расстоянии от поверхности затвердевания *S–L*. T_2 – температура ликвидуса состава C_o/K_o, т.е. температура ликвидуса в контакте с поверхностью раздела. На рис. 7.29,*б* показано, как изменяется температура ликвидуса T_L в зависимости от удаления в расплаве от поверхности раздела. Действительная температура самой поверхности раздела очень близка к T_2 и отличается от нее лишь на величину переохлаждения, необходимого для создания кинетической движущей силы затвердевания. Эта разность в редких случаях превышает 0,01 К.

Фактическое распределение температуры в твердой и жидкой фазах показано на рис. 7.30 для случая, когда температура жидкой фазы (1) повсюду превышает температуру поверхности раздела, но жидкая фаза все же переохлаждена, поскольку ее температура ниже температуры (2) ликвидуса.

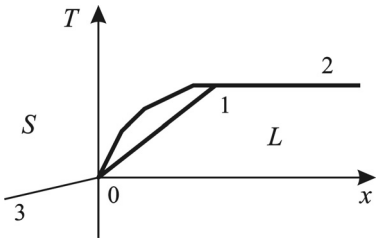


Рис. 7.30 Действительная температура жидкой фазы (1) и ее ликвидуса (2); наклон линии 0–1 –это градиент температуры в жидкости, наклон линии 0–3 – это градиент температуры в твердой фазе

Подобное переохлаждение называют *концентрационным переохлаждением* (*конституционным* по Чалмерсу) в отличие от переохлаждения, создаваемого в жидкой фазе, когда ее температура ниже температуры поверхности раздела *S–L*. Величина концентрационного переохлаждения $\Delta T_к = T_{лик} - T_L$, т.е. разность температур ликвидуса и жидкой фазы у фронта затвердевания.

Как вытекает из вышеизложенного, в условиях устойчивого затвердевания (с плоской поверхностью раздела) температура поверхности раздела должна быть очень близкой к температуре солидуса сплава. Если поверхность раздела остается плоской, то, следовательно, жидкую фазу можно переохладить на величину, эквивалентную интервалу температуры между ликвидусом и солидусом ($T_1 - T_2$ на рис. 7.21), сохраняя в то же время в жидкой фазе положительный температурный градиент. Температурный интервал за-

твердевания может быть весьма большим. Например, для сплава 90 % Cu – 10 % Sn интервал затвердевания составляет 190 °С. Это значит, что жидкий сплав этого состава можно переохладить на эту величину, т.е. на 190 °С. В действительности это невозможно, потому что достаточно очень небольшого переохлаждения, чтобы создать морфологическую неустойчивость, как это было показано на рис. 7.25.

Ячеистая структура. Степень концентрационного переохлаждения разбавленного раствора можно оценить, используя диаграмму состояния той или иной бинарной системы. Условие существования зоны концентрационного переохлаждения выражается неравенством:

$$\Gamma \nu^{-1} < -\frac{mC_S(1-K_o)}{K_o D_L}, \qquad (7.58)$$

где D_L – коэффициент диффузии B в жидкости; Г – градиент температуры в расплаве у границы раздела (наклон линии 0–1 на рис. 7.30); m – наклон кривой ликвидуса [°С/ат.%]; C_S – концентрация B в твердой фазе у границы S–L, K_o – коэффициент распределения примеси B (см. формулу (7.49)); ν – скорость движения границы раздела S–L.

При наличии избытка B (например, примеси) на фронте затвердевания существует зона переохлажденной жидкости (концентрационное переохлаждение). В этом случае плоская поверхность раздела становится неустойчивой (рис. 7.31,*а*), так как случайные изменения формы поверхности, как показано выше, начинают развиваться. Это, кстати, невозможно в беспримесном расплаве, так как в этом случае градиент температуры всегда положительный, и любой выступ твердой фазы в расплав будет растворяться.

При наличии примесей в расплаве перед выступом равновесная температура границы поверхности раздела $T_{и2}$ (рис. 7.31,*б*) будет ниже температуры плавления $T_{пл}$. Наоборот, вследствие выделения скрытой теплоты плавления при затвердевании вблизи выступа, во-первых, зона вокруг выступа с равновесной температурой границы $T_{и1} > T_{пл}$ (впадины на рис. 7.31,*б*) затвердевает позже и, во-вторых, соседние выступы могут появиться только вне зоны PQ выделения

скрытой теплоты плавления. Бугорки, образовавшиеся вне зоны *PQ*, будут тоже расти.

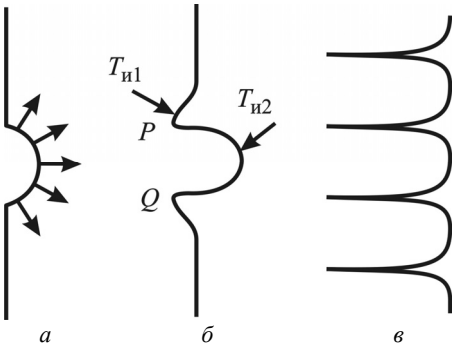


Рис. 7.31 Стадии зарождения ячеистой структуры: *а* – искривление поверхности (выступ) вследствие морфологической неустойчивости границы *S–L*; *б* – появление бугорка на поверхности твердой фазы; *в* – продольное сечение ячеистой (столбчатой структуры)

Образовавшийся избыток концентрации *B* перед выступами в расплаве стимулирует (вызывает) диффузию скопившихся атомов в боковом направлении. Это приведет к уменьшению концентрации примеси вблизи вершины выступа и ее увеличению по бокам выступа. Таким образом, рост бугорков в боковом направлении будет сдерживаться растущими соседями, границы между которыми будут обогащены примесями.

Возникает плотная *столбчатая структура* (рис. 7.31,*в*), поперечное сечение которой представляет собой ячеистую структуру (рис. 7.32), стенки которой представляют собой дислокационные скопления (роста и термонапряжений) и примеси из расплава. Таким образом, за счет концентрационного переохлаждения и оттеснения примесей возникает *поперечная периодичность* в распределении примесей и формируется ячеистая структура.

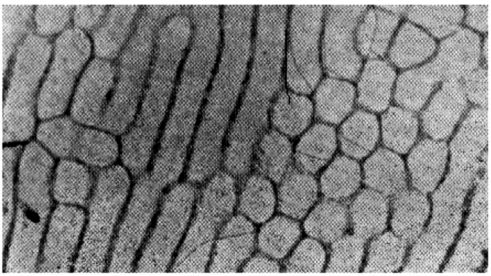


Рис. 7.32. Общий вид ячеистой структуры кристалла олова

Наблюдения показали, что ячейки укрупняются с уменьшением скорости роста. Направления их роста связаны с направлением дендритного роста в данном расплаве, причем оно зависит от скорости роста и содержания примесей в расплаве.

При затвердевании возможно образование *продольной периодичности* в распределении примесей. Например, нарастание концентрации перед фронтом затвердевания может привести к образованию новых зародышей в наиболее переохлажденной части расплава, что вызовет спад концентрации перед фронтом затвердевания. Затем процесс повторится, т.е. концентрация B будет изменяться в твердой фазе периодически. Наряду с этим возможно прорастание твердой фазы через область скопления B с последующим накоплением избытка B перед фронтом S–L. В этих случаях процесс идет с переменной скоростью определяемой переохлаждением и чередованием замедления затвердевания и его ускорения.

Продольная периодичность в распределении примесей в твердой фазе может быть создана и периодическим колебанием теплоотвода в процессе управления температурой процесса.

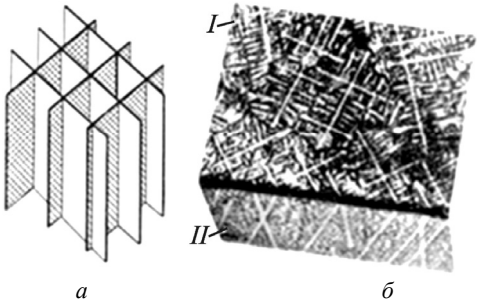
Наконец, при затвердевании и росте твердой фазы по механизму образования ступенек на гладкой поверхности возможно периодическое чередование атомов A и B, что приведет к продольной периодичности распределения атомов B вдоль оси затвердевания.

В заключение отметим возможные пути подавления образования ячеистой структуры. Для этого необходимо либо снизить концентрацию примесей в расплаве, либо уменьшить, тем или иным способом скорость затвердевания, либо увеличить температурный градиент и подавить влияние концентрационного переохлаждения.

Ячеистые дендриты. Для условий, в которых образуются ячеистые структуры, характерно наличие положительного температурного градиента в жидкой фазе, так что даже при отсутствии ячеек зона концентрационного переохлаждения остается весьма ограниченной. Если температурный градиент уменьшить, то зона концентрационного переохлаждения расширится, а характер ячеек может измениться настолько, что они приобретут особенности дендритов. Ячейки будут иметь на конце не куполообразную форму, а квадратно-пирамидальную, образуя не гексагональные, а квадратные строи, растущие в направлениях, характерных для дендритов.

Ячеисто-дендритная структура образуется тогда, когда в жидкости существует небольшой положительный градиент температуры и скрытая теплота плавления отводится в твердую фазу благодаря ее высокой теплопроводности, а оттесняемая примесь диффундирует в жидкость. При малом переохлаждении $\Delta T > 0$ кри-

сталлографические факторы являются определяющими. Они диктуют форму и направление роста (как у дендритов). Все плоскости (100), (010), (111) растут с разной скоростью, причем медленнее всех растут (100) и, следовательно, они устойчивы. Схематически подобная структура изображена на рис. 7.33,*а*, а фотография на рис. 7.33,*б*.



а *б*

Рис. 7.33. Схематическое изображение ячеисто-дендритной структуры *(а)* и вид ее микроструктуры в объеме (*б*): I – поперечное сечение; II – продольное сечение

Характер формирования ячеистых дендритов, ячеек или только дендритов зависит от состава сплава (C_o), т.е. концентрации примеси B в сплаве, температурного градиента в жидкости (∇T_L) и скорости движения фронта затвердевания расплава (ν). Ячеисто-дендритный рост имеет место, когда:

$$\frac{\nabla T_L}{\nu^{1/2}} \le A\frac{C_o}{K_o}, \qquad (7.59)$$

где A – экспериментально определяемая константа для каждого сплава.

Междендритная внутриячеистая жидкость, имея избыток примеси (B) и, следовательно, более низкую температуру ликвидуса, кристаллизуется в последнюю очередь после того, как «конечности» продвинутся на определенное расстояние.

7.3.3. Затвердевание эвтектики

Затвердевание эвтектик рассмотрим на примере двойных систем. Напомним (см. п. 6.2.5), что состав эвтектики находится на пересечении двух нисходящих кривых ликвидуса, поэтому температура плавления эвтектики ниже температуры плавления компонентов. Кстати, слово «эвтектический» в переводе с греческого означает «самый легкоплавкий».

Металлографические исследования двойных эвтектических сплавов показывают, что существует множество структурных разновидностей эвтектик, единственной общей чертой которых является неизменное наличие двух фаз (рис. 7.34).

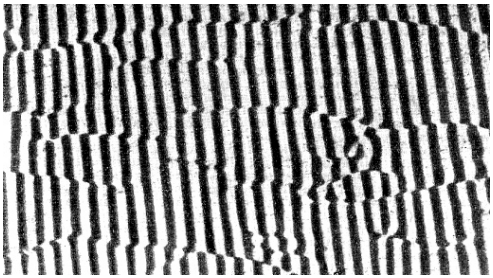


Рис. 7.34. Строение чистой эвтектики в системе Sn–Pb

Эвтектические структуры подразделяют на пластинчатые (обе фазы существуют в виде пластин), стерженьковые (стерженьки одной фазы образуют включения в матрице другой фазы) и прерывистые (изолированные кристаллы одной фазы образуют включения в матрице другой фазы). Существуют различные модификации этих трех основных видов эвтектик, иногда обусловленные тем, что поверхность раздела между фазами проходит избирательно по конкретным плотно упакованным плоскостям той или другой фазы. Отметим, что в достаточно чистых сплавах многие эвтектики приобретают весьма правильную пластинчатую форму.

Экспериментальные работы по затвердеванию «чистых» двойных эвтектик показали, что обе фазы образуются практически одновременно и каждая пластинка имеет свою собственную поверхность раздела между жидкой и твердой фазами, т.е. поверхность раздела между пластинами перпендикулярна границе раздела твердой и жидкой фаз. Отсюда следует, что жидкая фаза перед каждой пластинкой обогащается основным компонентом соседней пластинки, как это показано на рис. 7.35, и что в этих условиях происходит поперечная диффузия обоих компонентов. Если расплав имеет точно эвтектический состав, то оба компонента должны переходить в твердую фазу в той же пропорции, в какой они существуют в расплаве. В этом случае поперечная диффузионная миграция атомов A и B ограничена участком, по толщине сопоставимым с толщиной пластинок.

Оценки и эксперимент показывают, что пластинчатая структура позволяет формироваться кристаллам обеих фаз сплошными.

В этом случае полностью сформировавшийся кристалл, состоящий из многих слоев обеих фаз, может развиваться из единого зародыша для каждой фазы. Предположительно сначала образуется зародыш одной фазы, он начинает расти, благодаря чему состав прилегающего расплава изменяется до тех пор, пока не возникнут условия, при которых на поверхности первой фазы возникает зародыш второй фазы, способный предопределить ориентационную зависимость. Образования новых зародышей не требуется, поскольку процесс роста позволяет существующим пластинкам расти вокруг краев пластинок другой фазы, обеспечивая чередование двух фаз.

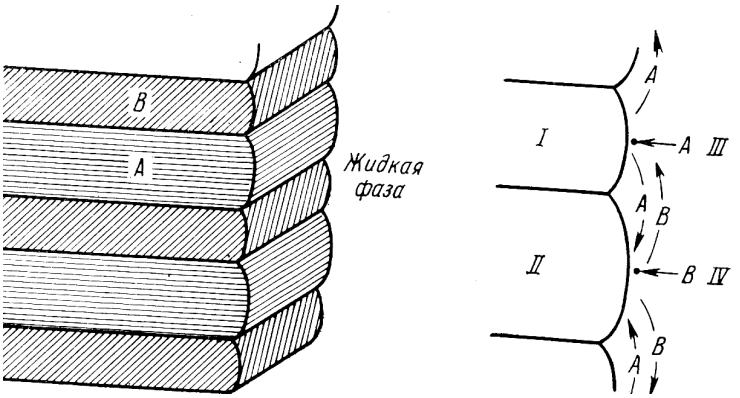


Рис. 7.35. К механизму роста пластинчатой эвтектики (*а*) и пути диффузии компонентов *A* и *B* (*б*):
I – фаза, обогащенная компонентом *B*; II – фаза, обогащенная компонентом *A*;
III – жидкая фаза, обогащенная компонентом *A*;
IV – жидкая фаза, обогащенная компонентом *B*

Во многих пластинчатых эвтектиках, где на участках пластинки прямолинейны и параллельны, обе структурные составляющие имеют почти постоянную ориентацию, причем эти ориентации связаны друг с другом простыми кристаллографическими зависимостями. Например, для эвтектики системы Sn–Zn (100)Sn||(0001)Zn и [001]Sn||[0110]Zn, для эвтектики системы Al–Cu (111)Al||(211)$CuAl_2$ и [101]Al||[120]$CuAl_2$.

Типичная форма поверхности раздела жидкой и твердой фаз в случае пластинчатых эвтектик определяется степенью переохлаждения расплава (см. п. 7.3.2), поверхностной энергией фаз и кон-

центрацией примесей в расплаве. Наиболее типичная форма поверхности раздела показана на рис. 7.35. Ширина пластинок фаз зависит от скорости их роста ($d \sim \nu^{-1/2}$) и определяется величиной изменения свободной энергии при затвердевании как движущей силой процесса ($\Delta G = \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{об}} \to \min$). Чем толще пластинки, тем больше расстояние, на которое должны перемещаться диффундирующие в поперечном направлении примеси и, следовательно, тем больше должна быть требующаяся движущая сила ($\Delta G_{\text{об}}$). Величина же свободной энергии, связанной с существующими межфазными границами ($\Delta G_{\text{пов}}$), становится тем больше, чем меньше толщина пластинок.

Таким образом, диффузии благоприятствуют тонкие пластинки, тогда как энергия поверхности раздела способствует утолщению пластинок. В общем, большая скорость роста, оставляющая меньше время на диффузию, должна давать более тонкие пластики. В целом и теория, и эксперимент показывают, что толщина пластинок эвтектики d связана со скоростью затвердевания R следующим простым соотношением:

$$d = R^{0,5}. \tag{7.60}$$

При постоянном размере толщины пластин (d = const) скорость роста зависит от коэффициента диффузии D, температуры плавления $T_{\text{пл}}$ и толщины пластин d следующим образом:

$$\nu \sim \frac{T_{\text{пл}} D}{d^2}. \tag{7.61}$$

Следует подчеркнуть, что пластинчатая структура эвтектик типична для очень широкого интервала скоростей затвердевания «чистых» эвтектик. Однако, при очень малых скоростях затвердевания (меньше, например, 0,01 м/ч) структура вырождается и напоминает процесс сфероидизации, который обычно происходит при длительном отжиге пластинчатых структур. Это вырождение в процессе затвердевания (а не после него) показано на рис. 7.36 в системе Cu–Al (на примере эвтектики $CuAl_2$–Al) для скорости затвердевания 0,008 м/ч.

Загрязняющие примеси способствуют вырождению пластинчатой структуры в так называемые *колонийную* (рис. 7.37) и *стерженьковую* (рис. 7.38) структуры. Обычно это в том случае, когда коэффициент $K_{\text{о}}$ разный в разных фазах. Когда $K_{\text{о}}^{A} \gg K_{\text{о}}^{B}$, то фаза A

будет раньше врастать в расплав, чем фаза *B* так, что пластинки отстающей фазы *B* будут распадаться на очень мелкие ячейки, отделенные фазой *A*.

Колонийная структура пластинчатой эвтектики аналогична ячеистой структуре и обусловлена концентрационным переохлаждением на фронте затвердевания. Она исчезает при очистке эвтектической системы от примесей.

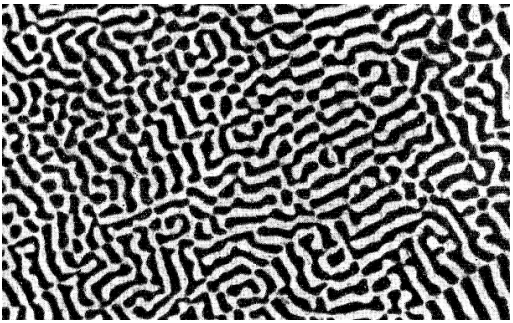


Рис. 7.36. Вырожденная эвтектическая структура эвтектики $CuAl_2$–Al

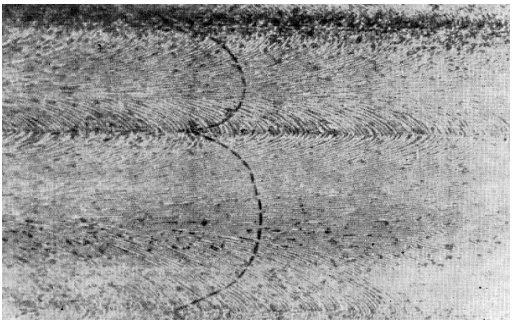


Рис. 7.37. Продольный разрез эвтектического сплава $CuAl_2$–Al с примесями (пунктирной линией показана форма поверхности раздела в процессе затвердевания)

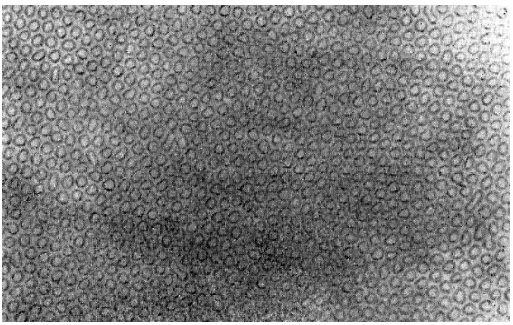


Рис. 7.38. Поперечный разрез стерженьковой эвтектики

Стерженьковая структура возникает в том случае, когда примесь обладает в двух твердых эвтектических фазах заметно различными коэффициентами распределения. В этом случае пластинки одной фазы врастают в расплав раньше другой, так что пластинки отстающей фазы распадаются затем на очень мелкие ячейки, отделяемые одна от другой затвердевшей фазой.

При определенных условиях может образоваться смешанная *пластинчато-стерженьковая* структура, пример которой показан на рис. 7.39.

Если эвтектика не является «чистой», то возможно повторное зарождение фаз по причинам прекращения их роста из начальных зародышей, и образуется несплошная эвтектика того или иного типа (например, в системах Bi–Sn, Al–Si). В этом случае важную роль играет анизотропия ростовых характеристик (скорости роста) одной из фаз. В последнем случае возможно образование *спиральной эвтектики* (рис. 7.40).

Если в эвтектической системе *A–B* расплав изначально не имеет эвтектического состава, то в процессе затвердевания основной фазы сплава (например, по дендритному механизму) состав расплава смещается к эвтектическому и оставшийся расплав затвердевает как эвтектика. Пример такой *междендритной эвтектики* показан на рис. 7.41.



Рис. 7.39. Смешанная пластинчато-стерженьковая структура (эвтектика в системе Pb–Cd с добавкой 1 % Sn)

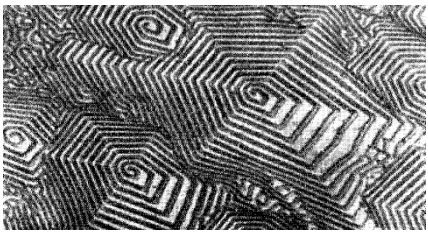


Рис. 7.40. Спиральная эвтектическая структура в сплаве системы Zn–Mg

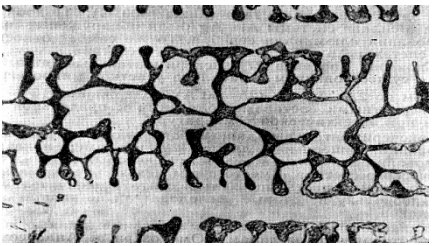


Рис. 7.41. Междендритная эвтектика

7.3.4. Затвердевание перитектики

В системах с перитектикой затвердевание начинается с первоначального выделения α-фазы (рис. 7.42). Ниже температуры перитектического равновесия (T_p) будет образовываться новая твердая фаза β.

Расплав в точке *P* находится в равновесии с α-фазой и с β-фазой. Один расплав находится в равновесии с двумя твердыми фазами (как у эвтектики) при заданных *C* и *T*, но при $T > T_p$ в равновесии с расплавом находится только фаза α:

$$\alpha + P \rightarrow \beta.$$

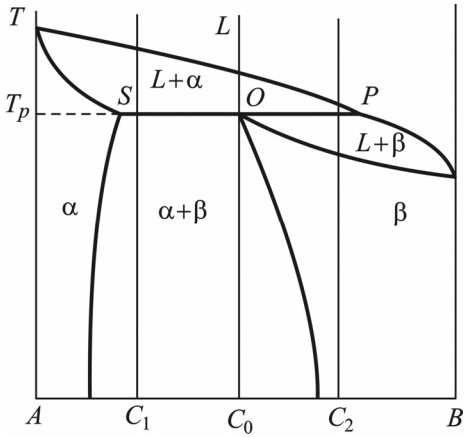


Рис. 7.42. Перитектическая диаграмма состояния сплавов системы *A–B*

Если начальный состав C_o, то α полностью прореагирует с *P* и образуется β. При отклонении состава влево имеет место избыток α-фазы в двухфазном сплаве, вправо – избыток расплава.

В начале затвердевания сплава состава C_1 по мере снижения температуры выделяются кристаллы α-фазы и сохраняется плоская граница раздела твердая фаза–расплав, при этом состав жидкости обогащается компонентом *B* (по линии ликвидуса). По мере понижения температуры растут кристаллы α-фазы и зарождаются новые

кристаллы α-фазы. В расплаве накапливается такая концентрация компонента, что возникает концентрационное переохлаждение, в результате которого происходит разрушение гипотетической плоской поверхности раздела и начинается дендритный рост, причем длина дендритов будет определяться толщиной переохлажденной зоны. Часть расплава в междендритном пространстве достигнет состава точки *P*, после чего она затвердевает в виде β-фазы. Таким образом, перитектика, как это вытекает из выше сказанного, должна представлять собой массивные дендриты α-фазы в матрице β-фазы. При значительном температурном градиенте дендритную структуру может заменить ячеистая.

7.3.5. Образование сегрегаций примесей при затвердевании

В процессе затвердевания сплава *A–B* (*B* – примесь) происходит оттеснение примеси фронтом затвердевания, в результате которого образуются их скопления в локальных местах, так называемые *сегрегации.* По характеру распределения примеси в структуре сплава различают следующие виды сегрегаций:

нормальная, когда примесь скапливается в результате перемещения фронта затвердевания в определенных местах и в конце зоны затвердевания;

межзеренная, когда происходит скопление примеси вблизи границ зерен, т.е. в местах окончания кристаллизации;

ячеистая (см. п. 7.3.2), когда дислокации несоответствия кристаллических решеток ячеек стабилизируют сегрегации;

дендритная, когда происходит оттеснение примесей растущим дендритом в жидкость и накопление их в междендритном пространстве;

обратная, которая наблюдается в сплавах с коэффициентом распределения $K_o > 1$ (перитектика); в случае кристаллизации перитектики центр кристаллитов обогащен примесью;

внутрикристаллитная и межкристаллитная – это нормальная сегрегация в субзернах, т.е. сегрегация в микроскопическом масштабе;

гравитационная, наблюдаемая в сплавах, в которых массы атомов компонентов существенно отличаются, т.е. $M_1 << M_2$.

Сегрегации примесей сильно влияют на механические свойства сплавов и эволюционируют в твердом состоянии, т.е. сплавы с сегрегациями – термодинамически нестабильные системы. Например, одна из причин межзеренного (интеркристаллитного) разрушения промышленных сплавов – это сегрегация примесей на границах зерен. Для устранения или уменьшения сегрегаций применяют гомогенизирующие отжиги. Более эффективным способом устранения сегрегаций является комбинированная обработка, например, литых сплавов, включающая интенсивную деформацию и последующий гомогенизирующий отжиг. Кардинального снижения сегрегаций примесей в сплаве можно добиться на стадии формирования состава расплава, вводя соответствующие легирующие добавки. Эти добавки или связывают примеси в соединения, или изменяют их состояние (например, из пленочного состояния в глобулярное), или (лучше) выводят их из расплава в шлак.

7.3.6. Методы воздействия на расплав

В металлургической практике известно, что качество готового металла определяется совокупностью факторов, среди которых значение имеют структурные особенности шихтовых материалов, температурно-временные режимы выплавки, разливки и кристаллизации.

Расплавы большинства сплавов, производимых металлургической промышленностью представляют собой многокомпонентные жидкости, свойства которых зависят от предыстории и структуры ближнего порядка, влияющих на стабильность (во времени) физических свойств. Нестабильность физических свойств, например вязкости, свидетельствует о неравновесности, наличии микронеоднородности расплава, что обязательно будет наследовано в твердом состоянии. Для устранения неравновесности требуется *высокотемпературная обработка расплава*, т.е. нагрев выше некоторой критической температуры, обеспечивающий перевод расплава в состояние равновесия или близкое к нему.

Высокотемпературная обработка включает в себя нагрев металла до критических температур, его выдержку в течение определенного времени, охлаждение до температур разливки, выдержку металла вблизи температуры разливки. Такая обработка позволяет

стабилизировать свойства расплава перед кристаллизацией и за счет этого стабилизировать на возможно более высоком уровне характеристики готового металла.

Одним из важных факторов воздействия на расплав, способствующих формированию заданной структуры сплава, является *скорость охлаждения* расплава (см. п. 7.3.1). С ростом скорости охлаждения структура сплава изменяется в ряду:

монокристалл (< 1 К/с) ⇒ поликристалл ⇒ наноструктурное состояние (УДС) ⇒ аморфное состояние (АМС) ($10^{6–7}$ К/с).

С ростом скорости охлаждения снижается ветвление дендритов (отпадают второй и другие порядки, образуются просто столбчатые кристаллы) и (или) происходит полное вырождение дендритов, образование равноосного и мелкого зерна (0,1–10 мкм), причем размер зерна d и скорость охлаждения расплава ν связаны следующим соотношением:

$$d \approx A \times \nu^{-n}, \qquad (7.62)$$

где A – постоянная, зависящая от свойств (состава) расплава; n – показатель степени, равный около 0,9.

Кроме этих общих закономерностей, влияние скорости охлаждения расплава проявляется специфическим образом, зависящим от природы и состава сплава. Образующиеся в стали при быстрой закалке расплава дефекты (вакансии, дефекты упаковки), затрудняют превращение аустенита в мартенсит (затрудняют сдвиг), что может привести к подавлению мартенситного превращения. В сплавах с ограниченной растворимостью при быстрой закалке формируются пересыщенные твердые растворы, причем степень пересыщения имеет физические ограничения. Например, растворимость легирующих элементов в меди ограничена предельно возможной электронной концентрацией $\left(\frac{n_e}{n_a} \approx 1,4 \frac{\text{эл}}{\text{ат}}\right)$.

Максимальная растворимость может быть ограничена эвтектической (перитектической) точкой, так как при переходе эвтектической точки зарождается вторая фаза(пример: элементы III– B и IV–B групп таблицы Д.И. Менделеева в Co и Ni).

При избытке углерода (C > 2 %) в γ-Fe стали (Fe–Si–C) при сверхбыстром затвердевании расплава образуется гетерогенность

(Fe_3C). В ряде случаев (например, в сплаве Y – 12,5 ат.% Cu) при быстрой закалке можно получить твердый раствор внедрения вместо замещения. При быстрой закалке часто получают новые метастабильные фазы. Наибольшей склонностью к аморфизации при сверхбыстрой закалке расплава обладают ОЦК структуры.

Термическое воздействие на расплав. При формировании структуры из расплава важно получить заданный размер зерна и равномерное распределение легирующих элементов в матрице (устранить сегрегации). Для этого применяют *термические методы* воздействия на расплав:

1) *эффект закалки* при обычном литье, осуществляемый путем дополнительного охлаждения изложницы, снижения температуры расплава и применения перемешивания (конвекции), при этом удается снизить размер зерна у металлов до 0,5 мкм, у сплавов до 0,05 мкм и даже ниже (например, в сплаве Al–Ge до 0,01 мкм);

2) *эффект переохлаждения* за счет высоких скоростей, обеспечивающих переохлаждение выше критического, например, в Ni по достижении определенной степени переохлаждения рост дендритов прерывается появлением новых зародышей зерен.

Для измельчения зерна эффективным является *модифицирование* расплава путем введения малых количеств (0,01–0,1 %) специальных добавок. При этом возможна реализация двух механизмов модифицирования: инокуляция и лимитация.

Инокуляция – это операция создания дополнительных центров кристаллизации. Для этого необходимо ввести в расплав тугоплавкие дисперсные центры кристаллизации. Обычно – это соединения титана, циркония и других элементов с высоким сродством к C, B, N и с высокой температурой плавления ($T_{пл} > 2500$ °C). Такие соединения должны быть устойчивы в расплаве металлов определенное время. Карбиды и нитриды титана и циркония устойчивы, например, в Al при 1000 °C 0,2 ч, а в Ni при 1500 °C 0,1 ч. Дисперсные химические соединения создают в расплаве комплексы, представляющие собой дополнительные центры кристаллизации.

Лимитация – это операция создания барьеров роста зерна в расплаве путем введения в расплав химических элементов или соединений (лимитаторов) с низкими растворимостью ($\beta \to 0$) и коэффициентом распределения ($\omega \to 0$) в расплаве. Для модифицирования двухфазных сплавов (эвтектик) необходим лимитатор для каж-

дой фазы. В качестве лимитатора для эвтектики Al–Si (с примесью P) достаточно добавки ~0,01 % Na в виде соли NaF + NaCl. Проблема формирования структуры этой эвтектики состоит в том, что кремниевая фаза кристаллизуется на молекулах AlP и растет быстрее алюминиевой фазы в виде игл (пластин). Добавка в расплав эвтектики соли NaF + NaCl проявляет двойное действие. Во-первых, натрий разрушает центры кристаллизации кремния по реакции $AlP + Na \rightarrow Na_3P + Al$. Во-вторых, соединение Na_3P, формируясь вокруг кристаллов кремния, сдерживает их рост. В результате достигается мелкозернистая и равноосная микроструктура эвтектики. В целом скорость роста фаз M_1 и M_2 зависит от теплоты плавления и теплопроводности металлов.

Энергетическое воздействие на расплав. Энергетическое воздействие на расплав осуществляют путем ультразвуковых механических вибраций, колебаний, действия магнитного поля. В результате происходит дробление дендритов, снижается ликвация, затрудняется дендритное затвердевание, т.е. воздействие способствует образованию мелкого равноосного зерна. Важной операцией воздействия на расплав является его обработка в центрифугах, в результате которой происходит *денуклеация* – уничтожение центров «ранней» кристаллизации путем перемешивания расплава.

Модернизированные технологии литья. По сравнению с обычной разливкой расплава существуют способы литья, направленные на дополнительное измельчение зерна и очистку расплава от крупных включений.

Электрошлаковое литье позволяет проводить фильтрацию жидкого металла через шлак в кристаллизатор, в результате задерживаются достаточно крупные частицы.

Реолитье – это литье в процессе которого осуществляется сдвиг слоев вязкого расплава, приводящий к разрушению крупных зародышей твердой фазы (ветвей дендритов) и измельчению структуры.

Тиксолитье – это операция экструзии вязкого (полужидкого) металла в изложницу, в результате которой происходит тоже сдвиг слоев расплава, приводящий к разрушению крупных зародышей твердой фазы (ветвей дендритов) и измельчению структуры.

Фракционное литье – это операция стадийной обработки расплава в процессе затвердевания, когда после первого этапа затвер-

девания жидкая фракция сливается и повторно затвердевает как часть, содержащая меньше примесных включений.

7.4. Закономерности сегрегации примесей

Сегрегации примесей или легирующих элементов в сплавах образуются не только в процессе затвердевания (кристаллизации), но и в результате процессов *адсорбции* примесей и компонентов сплава на дефектах структуры, межфазных границах и границах зерен (субзерен). Адсорбцию будем рассматривать как процесс, приводящий к повышению концентрации того или иного компонента сплава или примеси в определенном месте внутри твердого тела, т.е. к образованию сегрегации элементов. Если в результате адсорбции адсорбент размещается в твердом растворе вблизи дефекта, например границ зерен, то адсорбцию называют *равновесной*. Если адсорбент размещается на границах зерен или дефектах, то адсорбцию называют *неравновесной.*

В дальнейшем, для простоты изложения, все сегрегирующие элементы будем называть примесями, а закономерности адсорбции, приводящие к сегрегации химических элементов, рассмотрим на примере бинарных систем.

Причинами адсорбции (сегрегации) примесей являются химическое взаимодействие атомов примесей с атомами матрицы и между собой как в матрице, так и на границах (дефектах), а также радиационно-индуцированная сегрегация (перераспределение) примесей (компонентов сложнолегированных сплавов) вследствие радиационно-ускоренной их диффузии, например, при нейтронном облучении. Причиной сегрегации примесей на границах является дефектное строение границ с менее прочными, чем в зерне, межатомными связями.

Интерес к проблемам сегрегации примесей на границах зерен в сплавах связан с тем, что сегрегации вызывают *отпускную хрупкость* материалов, т.е. заметное снижение пластичности при термообработке (отпуске). Кроме того, сегрегация примесей представляет собой этап, предваряющий или сопутствующий выпадению новой фазы по границам зерен.

В настоящее время существуют различные теории адсорбции примесей на поверхностях раздела и дефектах в твердом теле, ос-

нованные на термодинамическом подходе, анализе упругих взаимодействий и электронных состояний твердого тела с примесями. Для единства изложения материала будем использовать классические представления об адсорбции с термодинамических (энергетических) позиций.

7.4.1. Адсорбция примесей в бинарных системах

Концентрация (сегрегация) примесей на дефектах, как показано в свое время Коттреллом, описывается уравнением Максвелла–Больцмана:

$$C = C_{\text{o}} \exp\left(\frac{E_d}{\text{k}T}\right), \tag{7.63}$$

где E_d – энергия связи примеси с дефектом.

Наиболее известным теоретическим описанием закономерностей адсорбции примесей на дефектах, например границах зерен, в бинарных системах является *модель Мак Лина*. Для изложения модели введем следующие обозначения параметров, относящихся к границам (дефектам) индексом b, а относящихся к твердому раствору (матрице) – c:

x_b – мольная концентрация примеси на границе;

$x_{b\text{o}}$ – предельный уровень x_b, принимаемый равным целому монослою;

x_c – мольная концентрация примеси в теле зерна;

G_b – свободная энергия связи атомов примеси с границей;

$G_{b\text{o}}$ – свободная энергия связи атомов с границей без примесей;

G_c – свободная энергия связи атомов примеси с атомами матрицы в твердом растворе;

$G_{c\text{o}}$ – свободная энергия связи атомов в беспримесном твердом растворе.

Рассматривая уравнения баланса свободной энергии твердого тела при размещении в нем атомов примеси, Мак Лин получил уравнение связи мольных концентраций атомов примеси на границе и в твердом растворе при равновесной адсорбции в следующем виде:

$$\frac{x_b}{x_{b\text{o}} - x_b} = \frac{x_c}{1 - x_c} \exp\left(\frac{G_b}{\text{k}T}\right). \tag{7.64}$$

Для разбавленных растворов, т.е. в которых концентрация примеси настолько мала, что атомы примеси не взаимодействуют друг с другом, уравнение (7.64) преобразуется:

$$\frac{x_b}{x_{b\circ}} = \frac{x_c \exp\left(\dfrac{G_b}{\mathrm{k}T}\right)}{1 + x_c \exp\left(\dfrac{G_b}{\mathrm{k}T}\right)}. \qquad (7.65)$$

Как видно из уравнения (7.65), равновесная адсорбция на границе (x_b) растет с ростом концентрации примеси в объеме (x_c), причем с ростом температуры адсорбция на границе снижается.

Уравнения (7.64) и (7.65) описывают равновесную адсорбцию в предположении, что продолжительность термического воздействия достаточна для достижения системой устойчивого равновесия. В реальных условиях концентрация примеси на границе зависит от величины $\dfrac{4D\tau}{\alpha^2 d^2}$, где D – коэффициент диффузии растворенных атомов; τ – время; d – толщина границы зерна; $\alpha = x_b/x_c$.

Если примесные атомы взаимодействуют друг с другом, то появляется составляющая свободой энергии, определяющая взаимодействие примесей. Уравнение (7.64) преобразуется в уравнение (7.66):

$$\frac{x_b}{x_{b\circ} - x_b} = x_c \exp\left(\frac{G_b - z\omega \dfrac{x_b}{x_{b\circ}}}{\mathrm{k}T}\right), \qquad (7.66)$$

где z – координационное число для атома примеси на границе; ω – энергия взаимодействия ближайших соседей (если $\omega > 0$ – отталкивание, $\omega < 0$ – притяжение атомов).

7.4.2. Энергия связи атомов примеси с границей

Величина энергии связи атомов примеси с границей зависит от разницы в размерах атомов примеси ($r_{\text{п}}$) и матрицы ($r_{\text{м}}$) и, следовательно, от степени дилатации (искажений) решетки, приводящих к упругому взаимодействию примеси с границей ($\Delta G_{\text{упр}}$), а также и

от различия в валентности и электронном строении атомов, определяющих силы межатомной связи, т.е. от химической составляющей свободной энергии ($\Delta G_{\text{хим}}$). В результате свободную энергию связи атомов примеси с границей можно представить в виде двух слагаемых:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{упр}} + \Delta G_{\text{хим}}. \qquad (7.67)$$

Упругую составляющую энергии можно оценить по уравнению Эшелби:

$$\Delta G_{\text{упр}} = aGr_{\text{м}}^3(\sigma^* - 1)^2, \qquad (7.68)$$

где G – модуль сдвига; $\sigma^* = r_{\text{п}}/r_{\text{м}}$; a – константа ($\approx 16\pi/3$); $r_{\text{м}}$ – размер матричного атома; $r_{\text{п}}$ – размер примесного атома.

Движущей силой адсорбции в данном случае является $\Delta G_{\text{упр}}$, причем процесс адсорбции примеси на границе зерна приводит к снижению избытка упругой составляющей свободной энергии, т.е. адсорбция приводит к $\Delta G_{\text{упр}} \rightarrow \min$.

Таким образом, если есть только упругая составляющая свободной энергии $\Delta G_{\text{упр}}$, то примеси будут уходить из идеальной решетки матрицы на *стоки* (например, границы), в искаженную область поликристалла, что сопровождается уменьшением $\Delta G_{\text{упр}}$.

Из уравнения (7.68) видно, что $\Delta G_{\text{упр}}$ зависит только от разности размеров атомов (выражение в скобке в квадрате), т.е. с позиции направления процесса, определяемого $\Delta G_{\text{упр}}$, не имеет значение размер примеси, а важна разница размеров атомов примеси и матрицы. Однако скорость процесса будет определяться диффузией, и на этой стадии размер атома примеси будет играть определенную роль. Хорошо известно, что маленький атом примеси, по сравнению с размером атома матрицы, будет диффундировать быстрее.

Химическую составляющую свободной энергии можно выразить через величины энергии взаимодействия атомов в следующем виде:

$$\Delta G_{\text{хим}} = \Delta z(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11}), \qquad (7.69)$$

где Δz – разница в координационных числах атомов в решетке зерна и на его границе (для плоскости (100) ГЦК $\Delta z = 5{,}67$); ε_{12} – энергия взаимодействия атомов матрицы и примеси; ε_{11} – энергия взаимодействия атомов матрицы; ε_{22} – энергия взаимодействия атомов

примеси. Между этими энергиями, в случае идеального (разбавленного) твердого раствора, существует известное из термодинамики соотношение: $\varepsilon_{12} = 0{,}5(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$. С учетом этого и после элементарных преобразований химическую составляющую свободной энергии можно записать в виде:

$$\Delta G_{\text{хим}} = 0{,}5\Delta z\varepsilon_{11}(\varepsilon^{*} - 1)\,, \qquad (7.70)$$

где $\varepsilon^{*} = \varepsilon_{22}/\varepsilon_{11}$. Из анализа уравнения (7.70) можно сделать ряд важных замечаний. Видно, что чем больше Δz, т.е. сильнее химическое взаимодействие атомов, то тем больше движущая сила адсорбции $\Delta G_{\text{хим}}$, а так как Δz увеличивается с увеличением плотности атомов в плоскости, то и адсорбция выше на кристаллографических плоскостях с плотной упаковкой атомов матрицы.

Если взаимодействие атомов примеси между собой слабее взаимодействия между матричными атомами ($\varepsilon_{22} < \varepsilon_{11}$), то $\Delta G_{\text{хим}} < 0$, а это означает, что примесь будет выталкиваться из решетки на границу (или другой дефект). Такие примеси называют *адсорбционно-активными*.

Если межатомное взаимодействие примесных атомов сильнее чем матричных ($\varepsilon_{22} > \varepsilon_{11}$), то $\Delta G_{\text{хим}} > 0$ и примесные атомы будут находиться в решетке матрицы.

В порядке заключения отметим некоторые соображения. Экспериментально показано, что в некоторых металлах (Ag, Cu) явление адсорбции описывается в представлении, что основной вклад в адсорбцию дает упругая составляющая свободной энергии, т.е. $\Delta G \approx \Delta G_{\text{упр}}$. Наоборот, в сплавах на основе Fe, Ni и переходных металлов ведущую роль играет $\Delta G_{\text{хим}}$, что возможно обусловлено недостроенностью электронной *d*-оболочки атомов этих металлов и, поэтому, значительным вкладом химического взаимодействия атомов. Применительно к адсорбции в переходных (3*d*, 4*d*, 5*d*) металлах установлено, что, во-первых, если на *d*-оболочке матричного атома менее 5 электронов, то растворенный атом выходит из зерна на границу в случае, когда он имеет *d*-электронов меньше атома основы и, во-вторых, если на *d*-оболочке атома основы более 5 электронов, то растворенный атом выходит на границу, если у него больше *d* электронов, чем у атома основы. Как правило, поверхность обогащается атомами с большим атомным радиусом и имеющими меньшее поверхностное натяжение.

7.4.3. Многослойная адсорбция в бинарных сплавах

В случае сильного взаимодействия между примесными атомами на границах раздела в твердом теле возможно образование комплексов или групп атомов. Такую адсорбцию, теоретически рассмотренную **Б**рунауэром, **Э**мметом и **Т**еллером (модель – БЭТ), называют *многослойной* адсорбцией. Распределение примесей на границе зерна в этом случае описывают моделью БЭТ:

$$\frac{x_b}{x_{b\circ} - x_b} = \frac{x_c}{1 - x_{C_0}} \exp\left(\frac{E}{\mathrm{k}T}\right), \qquad (7.71)$$

где E – энергетический член, определяющий адсорбцию; x_{C_0} – концентрация растворенного вещества на пределе растворимости.

Для веществ, которые слабо растворимы в матрице, $x_{C_0} = \exp(-G_L/\mathrm{k}T)$, где G_L – свободная энергия растворения. Тогда уравнение (7.71) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{x_b}{x_{b_0} - x_b} = x_c \exp\left(\frac{G_1}{\mathrm{k}T}\right), \qquad (7.72)$$

где G_1 – энергия адсорбции в первом слое.

Уравнение (7.72) соответствует уравнению Мак Лина (7.64) для разбавленных растворов. Заметим, что $E = G_1 - G_L$ представляет собой разницу между свободной энергией адсорбции в первом слое и свободной энергией конденсации примеси в последующих слоях.

Работоспособность модели БЭТ была оценена при исследовании сегрегации примесей (S, Sn) в железе. Было показано, что по мере снижения температуры адсорбция сначала быстро нарастает, как это описывается уравнениями (7.71) или (7.72), причем G_1 на несколько килоджоулей на моль превышает величину G_L, и одновременно снижается предельная растворимость серы x_{C_0}. Следует подчеркнуть, что в процессе адсорбции примеси на границе идет обратный процесс ее растворения в матрице.

В результате многослойной адсорбции сегрегации примесей могут представлять собой «сэндвичи», т.е. чередующиеся слои. Например, в сплавах системы Ag–Ni образуются чередующиеся слои Ag|Ni|Ag, а в сплавах системы Ti–N – Ti|N|Ti. Причина заключается в конкуренции движущих сил сегрегации $\Delta G_{\text{упр}}$, $\Delta G_{\text{хим}}$ и

энергии смешения $\varepsilon_{смеш}$ в процессе адсорбции, когда по мере сегрегации превалирующую роль играет одна из составляющих движущих сил. Процесс образования «сэндвичей» идет лишь до определенной температуры.

Для системы Ti–N важным в образовании «сэндвича» является очень малая растворимость азота в титане. Определенное влияние на сегрегацию оказывает фазовый переход в титане, если процесс идет при температурах его перекрывающих. Обобщая некоторые экспериментальные данные, можно сделать следующие замечания по многослойной адсорбции.

В щелочных металлах на поверхность сегрегирует компонент с большим порядковым номером в таблице Менделеева. В твердых растворах этих металлов поверхностная сегрегация минимальна. Сегрегационный слой максимален на наиболее плотных плоскостях. Поверхность обогащается атомами с большим диаметром.

В сплавах системы Cu–Ni: при низких температурах поверхность сильно обогащается Cu, как компонентом с меньшим поверхностным натяжением.

В разбавленных растворах сплавов на основе переходных 3*d*–металлов растворенные элементы, расположенные вблизи конца или начала рядов переходных металлов, сегрегируют на поверхность сплавов чаще, чем те, которые стоят в их середине.

В сплавах систем 4*d*–4*d*, например, Y сегрегирует во всех растворителях, исключая Rh, Pb, Ag. Ag сегрегирует во всех растворителях, исключая Y, Zr.

В сплавах систем 3*d*–4*d* (5*d*) примесь 3*d* сегрегирует в 4*d* и 5*d* растворителях, исключая Y, Pb, Ag (4*d*) и La, Pt, Au (5*d*). Важно, что в сплавах систем 4*d*–3*d*, 5*d*–3*d*, 5*d*–4*d* преимущественно сегрегирует растворитель, хотя есть исключения.

Экспериментально установлено, что при увеличении концентрации примесей на поверхности из-за внутригранничного взаимодействия атомов примеси между собой начинает действовать некий механизм аккомодации, подавляющий дальнейшее быстрое нарастание концентрации примесных атомов в адсорбционном слое, в результате которого формируются *островковые структуры* из примесей. В условиях неравновесной сегрегации примесных атомов на межзеренных и межфазных границах существенную роль могут играть процессы предвыделения (фаз), происходящие по ме-

ханизму восходящей диффузии, т.е. процессы фазового расслоения (распада).

В целом, при многослойной адсорбции поверхность обогащается атомами, имеющими больший атомный радиус и меньшее поверхностное натяжение. Отклонение от этого правила может быть для магнитных сплавов переходных металлов, для кластеризующихся в ближнем порядке твердых растворов.

7.4.4. Конкуренция примесей при адсорбции на одном стоке

Если имеется несколько примесей, то может возникнуть *конкуренция* за места в межкристаллитной зоне. Например, наблюдается конкуренция Sn, Be, Sb при адсорбции в меди, Ti и Zr при адсорбции в молибдене, P и C при адсорбции в железе и стали, сложная конкуренция Nb, Cr, Mo, W, Mn и Cu в сплавах на основе ниобия. В экспериментах показано, что одна из примесей, более «горофильная», предотвращает или существенно снижает адсорбцию другой, менее «горофильной».

Рассмотрим вариант конкуренции двух примесей, занимающих одинаковые позиции в кристаллической решетке, например узлы или междоузлия, но имеющих разные энергии связи с границей. Пусть общее количество атомов в системе равно N, число атомов одной из примесей – M, а другой – L. Количество атомов на границе зерна обозначим через m и l соответственно, n – общее количество мест на границе, пригодное для атомов обоих типов. Равновесные концентрации примесей на границах зерен будут иметь следующий вид:

$$x_b^M = \frac{x_c^M \exp\left(\dfrac{G_M}{\mathrm{k}T}\right)}{1 + x_c^M \exp\left(\dfrac{G_M}{\mathrm{k}T}\right) + x_c^L \exp\left(\dfrac{G_L}{\mathrm{k}T}\right)};$$

$$x_b^L = \frac{x_c^L \exp\left(\dfrac{G_L}{\mathrm{k}T}\right)}{1 + x_c^M \exp\left(\dfrac{G_M}{\mathrm{k}T}\right) + x_c^L \exp\left(\dfrac{G_L}{\mathrm{k}T}\right)}, \qquad (7.73)$$

где $x_c^M = \frac{M}{N}$; $x_c^L = \frac{L}{N}$; $x_b^M = \frac{m}{n}$; $x_b^L = \frac{l}{n}$; G_M и G_L – энергии связи примесей M и L с границей.

Из анализа уравнений (7.73) следует, что если $G_M > G_L$, то адсорбция M больше L при низких температурах (рис. 7.43), но адсорбция L возрастает с ростом температуры и достигает максимума при температуре выше $T_{кр}$, если справедливо соотношение:

$$T_{кр} = \frac{G_L}{k \ln \frac{G_L}{(G_M - G_L) x_c^L}}. \qquad (7.74)$$

Таким образом, при большой температуре преимущественно будет адсорбирована примесь L. Это и есть *конкуренция примесей*. Здесь необходимо подчеркнуть, что с дальнейшим ростом температуры может наступить процесс рассасывания сегрегаций – *ресегрегация*.

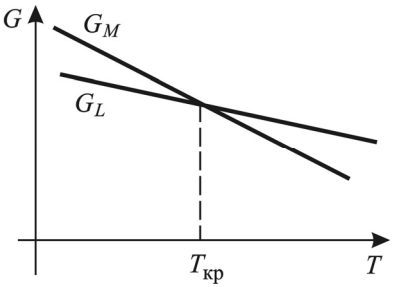


Рис. 7.43. Схема температурной зависимости изменения свободной энергии связи примесей с границей

Эксперименты показывают, что с увеличением температуры адсорбция лишь одной из примесей с наиболее высоким значением энергии связи G уменьшается, а концентрация остальных изменяется по кривым с максимумом. Примером конкуренции является адсорбция P и C в сплавах системы Fe–P–C. С ростом температуры концентрация углерода возрастает и он вытесняет P с границ и при определенной температуре T_{max} ($T_{max} > T_{кр}$) достигает максимальной концентрации. Явление конкурентного вытеснения фосфора углеродом обусловлено высокой энергией взаимодействия углерода с границей.

Адсорбция, как видно из уравнений (7.73), существенно зависит от концентрации примесей M и L в матрице, и чем больше x_c, тем выше адсорбция элемента на границе.

В случае двух и более типов стоков (дислокации, границы зерен и др.) идет *конкуренция стоков*, т.е. одна примесь вынуждена рас-

пределяться между различными типами дефектов. В этом случае тоже отмечена температурная зависимость адсорбции, т.е. существует температура T_{max}, при которой определенный тип стоков становится предпочтительным, и на этом стоке концентрация примеси достигается максимума. Для сплавов системы Mo–C T_{max} = = 1000 К. Это означает, что ниже 1000 К основная масса углерода располагается на дислокациях, а при $T > 1000$ К – на границах зерен. В деформированных сплавах наиболее эффективными стоками внутри зерна являются стенки дислокационных ячеек с определенным углом разориентации (8–12°). Такие ячейки выполняют функцию границ зерен и «вбирают» в себя большое количество примесей. Дополнительное перераспределение примеси между стоками происходит в результате исчезновения отдельных стоков, например, при термической обработке.

При адсорбции на определенных стоках возможно образование упорядоченных фаз. Например, в сплавах системы Ni–C атомарный углерод адсорбируется на плоскости (111) Ni. При снижении температуры содержание C на поверхности резко возрастает и при 1180 К образуется двухмерная фаза со структурой графита. При 1065 К идет второе превращение – образуется многослойный графит. При этом важную роль играют энергии взаимодействия атомов углерода друг с другом (ε_{22}) и с никелем (ε_{12}), причем их соотношение зависит от кристаллографии.

7.4.5. Взаимодействие примесей в многокомпонентных системах

Большинство промышленных сплавов представляют собой многокомпонентные системы, в которых при определенных эксплуатационных условиях неизбежно протекает адсорбция компонентов и примесей. Этот процесс особенно актуален для сталей. Например, применительно к известному явлению отпускной хрупкости стали, примером пристального изучения является сегрегация C, S, Sb, P, AS, Sn на границах фаз и зерен, приводящая к снижению их когезии (связи зернограничных атомов). Теория адсорбции в многокомпонентных системах разработана М. Гуттманом, в которой на основе приближения о регулярном твердом растворе, учтены толщина границы, взаимодействие адсорбируемых атомов между со-

бой, возможные фазовые переходы при росте температуры. Основные выводы теории экспериментально подтверждены и сводятся к ряду важных заключений.

В общем виде концентрация примеси на стоке определяется ее химическим потенциалом на стоке, поверхностным натяжением, активностью элемента, концентрацией примеси в объеме, удельным объемом грамм-атома примеси, температурой.

Из данных, полученных с помощью метода оже-спектроскопии, следует, что примесные атомы в обычных сталях адсорбируются значительно меньше, чем в легированных. Это свидетельствует о существовании некоторого предпочтительного взаимодействия между разными категориями атомов. Приведем некоторые примеры.

Ряд легирующих элементов в стали (и не только) усиливают адсорбцию некоторых примесей, связывая их конкурента. Например, карбидообразователи, связывая углерод в соединения (карбиды), усиливают выход P на границы в широком интервале температур. Вследствие сильного взаимодействия (ε_{12}) атомов с примесями выходят на границу, создавая сегрегации этих элементов на границах: Ni совместно с Sb, Cr совместно с Sb, P и Sn (рис. 7.44), а Mn совместно с Sb.

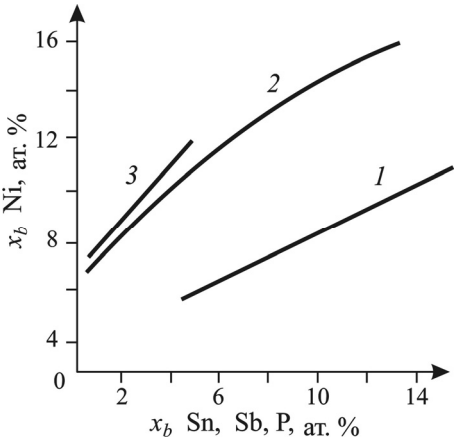


Рис. 7.44. Корреляция между концентрациями (x_b) Ni и концентрациями примесей P (*1*), Sb (*2*), Sn (*3*) на границах зерен в стали

Показано, что применительно к ОЦК сплавам, чем больше объем молекулы фазы по сравнению с суммой атомных объемов исходных элементов, тем вероятнее образование такого соединения на границе, а не в теле зерна. Ряд легирующих элементов, замедляющих диффузионное перераспределение компонентов, замедляют адсорбцию примеси. Ряд элементов, например C, B, Ce, вытес-

няют фосфор с границы и поэтому их часто вводят в стали. Марганец совместно с фосфором уходит с границ зерна.

7.5. Сегрегации примесей и охрупчивание материалов

За последние годы многими исследователями показано, что отдельные виды низкотемпературного *охрупчивания* материалов связаны с сегрегациями примесей на границах зерен, что экспериментально подтверждено, например, с помощью методики ожэспектроскопии. Для анализа явления охрупчивания материалов кратко рассмотрим основные моменты разрушения материалов, детальное описание которого дано в главе 4[1].

7.5.1. Введение в разрушение материалов

Разрушение наступает под действием нагрузок (напряжений) вследствие достижения материалом *предельного состояния*, вызванного или избыточной деформацией, или усталостной деформацией, или деформацией ползучести. Различают разрушение отрывом, под действием максимальных растягивающих напряжений, и срезом, под действием максимальных касательных напряжений. Само по себе разрушение может быть вязким или хрупким.

Вязкое (пластичное) разрушение – типичное разрушение металлов и сплавов. Вязкое разрушение протекает в несколько стадий, основными из которых являются пластическая деформация, зарождение трещин и рост трещин. При вязком разрушении деформация складывается из упругой и пластической составляющих, т.е. $\varepsilon = \varepsilon_{упр} + \varepsilon_{пл}$. При вязком разрушении пластическая деформация имеет место и на стадиях зарождения, и роста трещин.

Хрупкое разрушение – это разрушение без заметной пластической деформации, т.е. $\varepsilon \approx \varepsilon_{упр}$. Хрупкое разрушение протекает в несколько стадий, основными из которых являются упругая деформация, зарождение трещин и рост трещин.

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 4.5.

Напряжение, при котором трещина длиной $2a$ начинает самопроизвольно распространяться (часто лавинообразно) в бездефектном материале, можно вычислить по формуле Гриффитса:

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{2\sigma E}{\pi a}}, \qquad (7.75)$$

где: E – модуль нормальной упругости; σ – удельная поверхностная энергия образования новых поверхностей при разрушении.

Вполне очевидно, что чем меньше возможная величина пластической деформации, тем выше хрупкость материала. Пластическая деформация способствует снижению уровня напряжений в материале, т.е. является одним из основных механизмов *релаксации напряжений*. Кстати, для обеспечения работоспособности изделия материал должен иметь определенный запас пластичности. Например, важно знать, что для *компенсации посадочных напряжений* относительное удлинение материала должно быть не менее 2 % ($\delta \geq 2$ %), для обеспечения *равномерного распределения напряжений* в соединениях $\delta \geq$ (4–6) %, материал конструкций с *концентраторами напряжений* должен иметь $\delta \geq$ (10–15) %.

Мерой оценки разрушения являются величины сопротивления развитию и росту трещины, в качестве которых используются *работа разрушения* материала $a_к$ и *вязкость разрушения* K_{1C}. Например, критерий K_{1C} определяется величиной максимального (разрушающего) напряжения в материале у вершины трещины (рис. 7.45) по формуле:

$$K_{1C} = \sigma_c \sqrt{\pi a}, \qquad (7.76)$$

где σ_c – разрушающее напряжение, a – половина длины трещины.

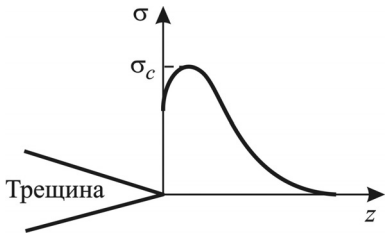


Рис. 7.45. Сечение распределения напряжений σ у вершины трещины

Чем больше величины a_k и K_{1C}, тем выше сопротивление разрушению материала.

В случае вязкого разрушения, когда приложенное (номинальное) напряжение превышает предел текучести, в качестве меры

оценки разрушения вместо вязкости разрушения K_{1C} правильнее использовать величину *раскрытия трещины*.

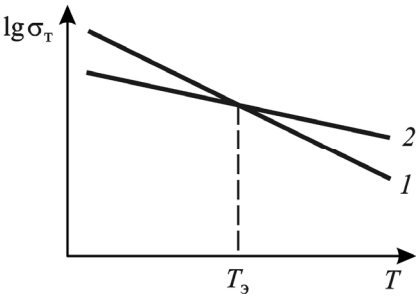


Рис. 7.46. Температурная зависимость межзеренной (*1*) и внутризеренной (*2*) деформации

Разрушение материала может быть внутризеренное (транскристаллитное), межзеренное (интеркристаллитное) или межфазное. Разрушение сильно зависит от температуры материала. Соотношение предела текучести гипотетического материала при внутризеренной и межзеренной деформации показано на рис. 7.46. При низких температурах прочность зерна обычно ниже прочности границ и деформация развивается внутри зерна. С ростом температуры прочность границ снижается, и деформация протекает по межзеренным границам. Температура $T_э$, при которой сопротивление деформации зерен и границ одинаковые, называется *эквикогезивной температурой*, значение которой лежит в интервале $T_э = (0{,}3–0{,}4)\ T_{пл}$.

Условия разрушения материалов. Разрушение идеального бездефектного материала наступает тогда, когда или нормальные (растягивающие) напряжения σ_c становятся больше теоретического напряжения отрыву σ_m (формула 7.75), т.е. $\sigma_c > \sigma_m$, или сдвигающие напряжения τ_c становятся больше теоретического сопротивления сдвигу τ_m, т.е. $\tau_c > \tau_m$. Одним из условий разрушения может быть выполнение неравенства отношения реальных нормального и сдвигающего напряжений и отношения теоретических напряжений:

$$\sigma/\tau > \sigma_m/\tau_m. \qquad (7.77)$$

Например, при сегрегации примеси на границе *когезивная прочность* σ_m может снизиться, а τ_m обязательно повысится (сегрегации препятствуют движению дислокаций) и, следовательно, неравенство (7.77) будет выполнено.

В случае сегрегации примеси когезивная прочность границ (σ_m) зависит от соотношения $r_м$ и $r_п$ – радиусов матричных и примесных атомов соответственно, так как изменяются расстояния между ато-

мами в межкристаллитной прослойке (границе). Если ширина границы без и при наличии примеси равна λ_o и λ соответственно, то при $r_п > r_м$, будет $\lambda > \lambda_o$ и, следовательно, прочность такой границы будет ниже беспримесной (разупрочнение). Если же $r_п < r_м$, то $\lambda < \lambda_o$ прочность границы с примесью может быть выше исходной (упрочнение).

Таким образом, при условии ($r_п > r_м$) примеси увеличивают ширину границы и снижают σ_m, облегчая разрушение, а в случае ($r_п < r_м$) примеси уменьшают ширину границы и увеличивают σ_m, упрочняя границу. Эти представления, в основном, подтверждены экспериментально на сталях, хотя имеются несоответствия, например, для фосфора в стали, что свидетельствует об упрощенности подхода.

В целом прочность реальной границы $\sigma_{гр}$ можно выразить в зависимости от концентрации примеси (x_b) и от атомных радиусов в следующем виде:

$$\sigma_{гр} = \frac{\sigma_{\circ}}{1 + \frac{1}{2} x_b \left(\frac{r_п}{r_м} - 1 \right)}, \qquad (7.78)$$

где σ_o – прочность идеальной границы (то есть без примесей).

При анализе межзеренного разрушения хорошо известен подход, основанный на оценке изменения поверхностной энергии при разрушении. Например, при идеально хрупком межзеренном разрушении работу образования единицы площади новой поверхности можно записать в виде:

$$\sigma_р = 2\sigma_S - \sigma_B, \qquad (7.79)$$

где σ_S – энергия свободной поверхности (после разрушения границы зерен); σ_B – энергия реальной границы зерен до разрушения.

Если адсорбированная примесь снижает σ_S, то уменьшает и $\sigma_р$ – энергию разрушения. Поэтому наиболее опасны примеси, которые, во-первых, сильно снижают σ_S, во-вторых, имеют сильную связь с границей и поэтому снижают когезивную связь матричных атомов (из-за прослойки этих примесей) и, наконец, затрудняют релаксацию избыточных напряжений путем пластической деформации из-за блокирования скольжения дислокаций.

Факторы, влияющие на разрушение. Одним из основных факторов, определяющих характер разрушения, является природа материала, т.е. тип и уровень межатомной связи. Например, металлическая связь придает металлам и сплавам склонность к пластической деформации, в результате которой большинство сплавов разрушается по вязкому механизму. Опосредованной величиной оценки уровня межатомной связи является модуль нормальной упругости – E, с помощью которого вязкость разрушения сплавов K_{1C} можно рассчитать по формуле:

$$K_{1C} = [2E\sigma_p /(1 - \nu^2)]^{1/2}, \qquad (7.80)$$

где σ_p – удельная энергия, затраченная на пластическую деформацию, необходимую для нестабильного роста трещины; ν – коэффициент Пуассона.

По мере увеличения доли ковалентной (направленной) связи, например, в следующем ряду кристаллических структур (ГЦК $\Rightarrow$ ГПУ $\Rightarrow$ ОЦК) снижается вязкость разрушения сплавов. Материалы с сильными ковалентными и ионными связями (например, стекла) разрушаются хрупко.

Значительную роль в процессе разрушения играет микроструктура и, в частности, размер зерна особенно при низких температурах, когда релаксация напряжений затруднена. В этом случае микротрещины образуются по механизму заторможенного пластического сдвига, при котором решающее значение приобретает мощность дислокационных скоплений. В мелкозернистых материалах скопления меньше, чем в крупнозернистых, и поэтому в результате измельчения зерна при заданном внешнем напряжении, зарождение микротрещин затрудняется, что, в частности, проявляется в снижении температуры *хрупко-вязкого перехода*. Кроме того, границы зерен не только препятствуют зарождению трещин, но и тормозят их развитие, вызывая дополнительное рассеяние энергии, связанное с необходимостью переориентации трещин на границе и зарождением новых микротрещин в соседнем, не разрушенном зерне. В целом установлено, что для высокой работоспособности и надежности изделий, особенно из высокопрочных сплавов, требуется получение мелкозернистой структуры.

При хрупком разрушении большое значение играет масштабный фактор. Чем больше объем твердого тела, тем больше вероятность появления «слабого» звена и выше вероятность разрушения.

Важным фактором, определяющим характер разрушения, является температура испытаний. С уменьшением температуры даже в металлах возрастает вероятность хрупкого разрушения вследствие увеличения предела текучести. Температуру, при которой вязкое разрушение сменяется хрупким, называют *температурой хрупко-вязкого перехода* – $T_х$, причем сегрегации зернограничных примесей, как правило, повышают температуру хрупко-вязкого перехода. Соответствующие представления о $T_х$, предложенные Иоффе и Давиденковым, представлены на рис. 7.47.

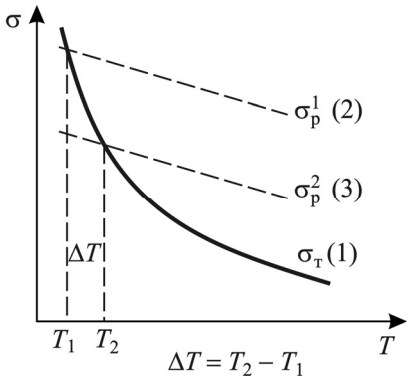


Рис. 7.47. Схема Иоффе–Давиденкова

Как видно на рис. 7.47, предел текучести (1) сильно зависит от температуры, а разрушающее напряжение (2) имеет слабую зависимость от температуры. Пересечение этих линий дает температуру хрупко-вязкого перехода T_1. При температуре ниже этой, как видно на рис. 7.47, разрушающее напряжение ниже предела текучести ($\sigma_р^1 < \sigma_т$) и материал будет разрушаться хрупко (не будет пластически деформироваться).

В случае снижения разрушающего напряжения, например, из-за сегрегации примесей на границах зерен ($\sigma_р^2$ – линия 3), температура $T_х$ повышается до T_2 на величину ΔT. Поэтому ΔT (это *сдвиг* температуры хрупко-вязкого перехода в положительную сторону) является мерой охрупчивания материала. Таким образом, величины $T_х$ и ΔT являются мерами оценки вязкости (хрупкости) материала. Чем ниже $T_х$, тем выше запас пластичности (вязкости разрушения).

Наиболее распространенным способом определения ΔT является ударное испытание образца в интервале температур (рис. 7.48).

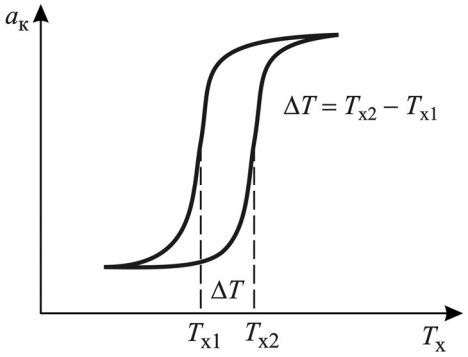


Рис. 7.48. Схема изменения ударной вязкости (работы разрушения) для двух состояний материала

При охрупчивании материала работа разрушения $a_к$ очень резко уменьшается в довольно узком интервале температуры. Средняя температура этого интервала (резкого спада ударной вязкости) принимается за температуру хрупко-вязкого перехода $T_х$. Если в материале прошли процессы снижения вязкости разрушения, то кривая температурной зависимости $a_к$ сдвинется в положительную сторону по температурной шкале на величину $\Delta T = T_{х1} - T_{х2}$. Сдвиг ΔT в положительную сторону (вправо) связан, например, с адсорбцией примесей на определенных плоскостях, стоках, границах и др. дефектах структуры.

Во многих материалах величина ΔT существенно зависит от сегрегации примесей на различных стоках, особенно на границах зерен. Эти сегрегации, по сути, приводят к снижению разрушающего напряжения ($\sigma_р$), как это показано на рис. 7.47, и сдвигу температуры хрупко-вязкого перехода на величину ΔT. Например, для стали установлено, что величина ΔT может быть оценена эмпирически по следующей формуле:

$$\Delta T = 0{,}28\text{P} + 0{,}38\text{Sb} + 0{,}16\text{Sn} + 0{,}05\text{As}, \qquad (7.81)$$

где P, Sb, Sn, As – процентное содержание (концентрация) соответствующих элементов, наиболее вредных для нелегированной стали и α-Fe.

К числу факторов, влияющих на характер разрушения материалов, следует отнести и скорость деформации. Хорошо известно, что чем выше скорость деформации, тем больше доля хрупкого разрушения. Поэтому, для сравнительной оценки эффектов охрупчивания испытания материалов нужно проводить в одинаковых условиях.

Таким образом, работоспособность материалов и конкретных изделий будет определяться величинами K_{1C}, E и прочностными характеристиками. Важными из последних являются временное сопротивление разрушению (предел прочности) $\sigma_в$, условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ и, в ряде случаев, предел упругости $\sigma_у$. Например, при выборе материалов, с учетом минимального веса или объема, для тех или иных изделий используют следующие оценки: для пружин требуется материал с максимумом отношения $(\sigma_у)^2/E$; для упругих элементов – мах $\sigma_у/E$; для минимизации трения – мах $(\sigma_{0,2})^2/E^2$ и мах E. Степень нагружения детали контролируется значениями K_{1C} и $\sigma_в$, величина деформации – величинами K_{1C}/E и $\sigma_{0,2}/E$, величина допустимой деформации (до разрушения) – $K_{1C}/\sigma_в$.

7.5.2. Охрупчивание реальных материалов

Под охрупчиванием будем понимать то или иное *снижение вязкости разрушения* (работы разрушения) материалов под действием внутренних (природа материала, сегрегации) и внешних (например, облучение или коррозия) факторов. В качестве меры охрупчивания часто используют величины снижения относительного удлинения (общего δ или равномерного $\delta_р$), работы разрушения $a_к$, вязкости разрушения K_{1C} и увеличения (сдвиг ΔT) температуры хрупковязкого перехода $T_х$.

По своему происхождению охрупчивание может быть *примесным* (в том числе водородным), *коррозионным* (например, вследствие межкристаллитной коррозии – МКК), *усталостным*, *радиационно-стимулированным* (низкотемпературным – НТРО или высокотемпературным – ВТРО) и обусловленным сварочными напряжениями (растрескивание при сварке).

Охрупчивание металлических сплавов, как правило, результат ослабления прочности границ или, точнее, результат «разбаланса» прочности зерна и границы. Особый интерес представляет рассмотрение *природного охрупчивания* или так называемой *низкотемпературной хрупкости* (хладноломкости) промышленных сплавов, например, низколегированных сталей, сплавов молибдена, бериллия и радиационного охрупчивания, например, перлитных сталей.

Природное охрупчивание низколегированной стали. В теории охрупчивания сталей различают *обратимое и необратимое тепловое охрупчивание.* Хрупкость стали называют обратимой, поскольку при нагреве стали в состоянии отпускной хрупкости до температур выше интервала охрупчивания, хрупкость может многократно устраняться и возникать вновь при последующей выдержке или медленном охлаждении в «опасном» интервале температур. Необратимым тепловым охрупчиванием называют охрупчивание, для устранения которого требуется длительная термообработка (и) или дополнительное легирование.

Практически все виды низколегированных сталей испытывают так называемую *необратимую отпускную хрупкость* (НОХ), наблюдаемую в интервале температур 250–400 °С, – *отпускную хрупкость 1 рода*. НОХ обусловлена *неравномерным распадом мартенсита* при отпуске, происходящим так, что в приграничных областях мартенсит распадается полностью на феррит и цементит, а в теле зерна не полностью. Это сопровождается разупрочнением приграничных областей и их разрушением при нагружении, как областей с концентрацией напряжений. НОХ проявляется у всех сталей независимо от их состава и скорости охлаждения после отпуска около 300 °С. Устраняется путем длительного стабилизирующего высокого отпуска.

Второй вид необратимой отпускной хрупкости сталей проявляется при длительных выдержках (сотни или тысячи часов) при температурах от 600–625 °С до температуры фазового перехода A_{c1} – *необратимая высокотемпературная отпускная хрупкость* (НВОХ). Особенностями хрупкости является то, что НВОХ не устраняется при отжиге в ферритной области, не чувствительна к скорости охлаждения, усиливается с повышением температуры отпуска. НВОХ вызывается *коагуляцией карбидной фазы* на границах зерен до достаточно больших размеров (нескольких микрометров), которые существенно ослабляют прочность границ зерен, являются концентраторами напряжений, что, в конечном итоге, способствует хрупкому разрушению. Для устранения НВОХ необходимо легировать сталь карбидообразующими элементами. В этом случае карбидная фаза в виде дисперсных частиц будет распределена равномерно и по границам, и в теле зерна.

Явление *обратимой отпускной хрупкости* (ООХ) свойственно низколегированным сталям при температурах 400–700 °С и не наблюдается в простых углеродистых сталях. Различают два вида ООХ: при кратковременном отпуске наблюдается так называемая *отпускная хрупкость*; при длительной эксплуатации (даже при 400 °С) наблюдается так называемая *тепловая хрупкость*.

Особенностями ООХ являются следующие: обратимость (устранение хрупкости при температурах отжига выше 700 °С и повторное охрупчивание при эксплуатации) охрупчивания без существенного изменения прочностных характеристик и физических свойств; возрастает доля межзеренного характера разрушения; наблюдается зернограничная сегрегация примесей и легирующих элементов и усиление травимости границ зерен.

Основная причина ООХ – ослабление прочности границ вследствие сегрегации примесей P, Sb, Sn, As, которая усиливается рядом легирующих элементов, включая Ni, Mn, Mo (>0,5 %) (см. пп. 7.4.4 и 7.4.5). Наиболее сильное ослабление границ связывают с сегрегацией фосфора. Определенную роль при ООХ играет конкуренция сегрегации на границах фосфора и углерода (см. п. 7.4.4), причем установлено, что сильные карбидообразователи (Ti, V, Nb) при избытке концентрации (> 0,1–0,2 %) усиливают сегрегацию, так как связывают углерод и способствуют сегрегации фосфора на границах и охрупчиванию стали.

Неоднозначна роль молибдена, как легирующего элемента. Находясь в растворе, молибден тормозит диффузию и, следовательно, подавляет сегрегации примесей. При избытке (более 0,5 %) молибден образует карбиды (связывает углерод) и тем самым усиливает сегрегацию примесей.

Вредное влияние фосфора обусловлено рядом причин. Значительное расширение интервала кристаллизации (области между линиями ликвидус и солидус) приводит к развитию процесса первичной ликвации при кристаллизации сплавов железа. Даже при содержании 0,02 мас.% фосфора в сплаве выделяется фосфид Fe_3P, который с цементитом Fe_3C и аустенитом (или ферритом) образует тройную эвтектику с достаточно низкой температурой плавления (1223 К). Значительное сужение аустенитной области способствует развитию сегрегации в твердом состоянии. Относительно низкая скорость диффузии фосфора в железе приводит к тому, что образо-

вавшиеся фосфидные сегрегации плохо растворяются при термообработке.

Существует несколько путей устранения ООХ. Очистка стали от примесей, особенно отP, Sb, Sn, As. Нагрев до температуры выше 700 °С, определенная выдержка для растворения сегрегаций и последующее быстрое охлаждение стали. Оптимальное легирование стали, включая добавки модификаторов в расплав, связывающих примеси в фазы, и переводящих «пленочные» фазы (например, фосфидов) в глобулярные дисперсные включения. В частности, уменьшить вредное влияние фосфора в железоуглеродистых сплавах возможно путем легирования (Лэ – Ti, Mo, Zr, W, Nb и др), позволяющего связать фосфор в двойные и тройные соединения фосфидных фаз типа Fe–Лэ–P.

Положительную роль в устранении сегрегаций примесей на границах в стали играет бор, который затрудняет зернограничную диффузию, вытесняет элементы внедрения с границы в раствор. Кроме этого, бор раскисляет стали, является упрочнителем (при добавлении до 0,3 мас. % образуются бориды в теле зерна – $(Cr, W, Ni)_2B$), стабилизирует частицы второй фазы, растворяясь в них. Рекомендуется добавлять в стали до нескольких тысячных долей процента бора.

Радиационное охрупчивание стали. В процессе облучения особенно быстрыми частицами (например, нейтронами) вследствие накопления радиационных дефектов, трансмутационных примесей и радиационно-стимулированных процессов диффузии и радиационно-индуцированных сегрегаций примесных и легирующих элементов, происходит значительное снижение вязкости разрушения и пластичности, повышение температуры хрупко-вязкого перехода. При нейтронном облучении практически все материалы в той или иной степени охрупчиваются. *Радиационное охрупчивание* – широкая область знаний, накопленных в настоящее время и изложенных в монографической литературе, поэтому здесь будут рассмотрены некоторые общие закономерности взаимосвязи облучения и сегрегаций применительно к перлитным сталям.

Стали перлитного класса типа 15Х2МФА и 15Х2НМФА применяют для изготовления корпусов водо-водяных ядерных реакторов, работающих под высоким давлением теплоносителя. Корпуса ВВЭР эксплуатируются при температуре в интервале 270–290 °С.

Как показано выше (см. п. 7.5.2), малолегированные стали подвержены обратимой отпускной хрупкости, вызванной межзеренной (и внутризеренной) сегрегацией примесных (прежде всего – фосфора и меди) и легирующих элементов при температурах выше 400 °С. Однако эксперименты показывают, что в условиях нейтронного облучения происходит значительное охрупчивание стали, причем сдвиг (ΔT) в положительную сторону температуры хрупко-вязкого перехода ($T_х$) увеличивается с ростом флюенса ($\Phi_н$) по следующей зависимости:

$$\Delta T = A(\Phi_н \cdot 10^{-18})^{1/3}, \qquad (7.82)$$

где A – коэффициент, зависящий от состава стали (примесей) и температуры облучения.

Сегрегации Р оказывают значительное влияние на сдвиг $T_х$ в сторону высоких температур, изменяя, в том числе, характер разрушения с транс- к интеркристаллитному ($\Delta T_х$ = 145 °С при $\Phi_н$ = = 6,2 · 10^{-23} м$^{-2}$). Например, доля межзеренного разрушения в общей поверхности излома возрастает с увеличением флюенса (рис. 7.49).

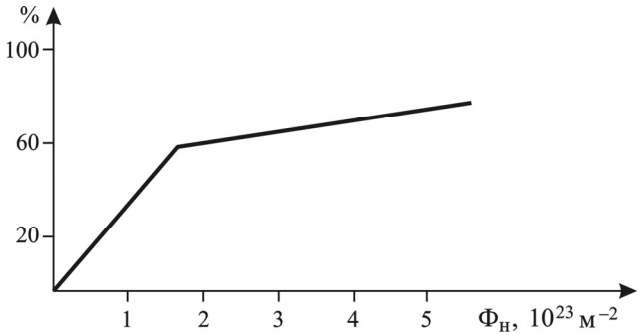


Рис. 7.49. Зависимость доли межзеренного разрушения стали 15Х2МФА от флюенса нейтронов

Это связано с тем, что при облучении, как и при высоком отпуске, идет радиационно-стимулированное обогащение границ фосфором, причем при наличии в стали никеля (15Х2НМФА) наблюдается совместная адсорбция Р и Ni. Проблема совместной сегрегации в стали (без учета облучения) хорошо изучена. Энергия связи атомов Р с границей зерен зависит от x_B^{Ni} и наоборот:

$$\Delta G_{\mathrm{Ni}} = \Delta G_{\mathrm{Ni}}^{\circ} + \alpha_{\mathrm{Ni,P}}\, x_B^{\mathrm{Ni}}, \qquad \Delta G_{\mathrm{P}} = \Delta G_{\mathrm{P}}^{\circ} + \alpha_{\mathrm{Ni,P}}\, x_B^{\mathrm{P}}, \tag{7.83}$$

где ΔG_i° – энергия связи с чистой границей в α-Fe; $\alpha_{\mathrm{Ni,P}}$ – коэффициент взаимодействия между P и Ni в процессе сегрегации.

Концентрацию фосфора и никеля можно определить по следующим формулам:

$$x_B^{\mathrm{P}} = \frac{x_C^{\mathrm{P}} \exp\left(\dfrac{\Delta G_{\mathrm{P}}}{\mathrm{k}T}\right)}{1 - x_C^{\mathrm{P}} + x_C^{\mathrm{P}} \exp\left(\dfrac{\Delta G_{\mathrm{P}}}{\mathrm{k}T}\right)}, \quad x_B^{\mathrm{Ni}} = \frac{x_C^{\mathrm{Ni}} \exp\left(\dfrac{\Delta G_{\mathrm{Ni}}}{\mathrm{k}T}\right)}{1 - x_C^{\mathrm{Ni}} + x_C^{\mathrm{Ni}} \exp\left(\dfrac{\Delta G_{\mathrm{Ni}}}{\mathrm{k}T}\right)}. \tag{7.84}$$

Здесь $\Delta G_{\mathrm{P}}^{\circ}$ = 0,43 эВ, $\Delta G_{\mathrm{Ni}}^{\circ}$ = 0,12 эВ, $\alpha_{\mathrm{Ni,P}}$ = 0,31 эВ, $x_C^{\,i}$ – концентрация в растворе, $x_B^{\,i}$ – на границе.

Как отмечалось выше, устранить сегрегации можно отжигом. Для выбора режима отжига необходимо знать кинетику адсорбции (сегрегации) фосфора и никеля на границе, т.е. знать зависимости концентрации элементов на границе от времени при фиксированных температурах и построить термокинетические диаграммы обогащения границы фосфором и никелем. Пример кинетических кривых изменения концентрации фосфора (в долях монослоя) при разных температурах показан на рис. 7.50, а термокинетическая диаграмма обогащения границы фосфором на рис. 7.51.

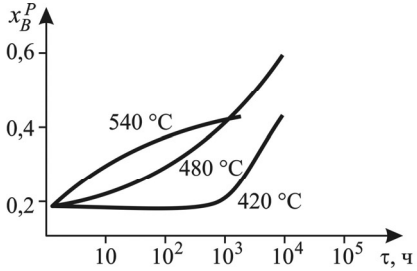


Рис. 7.50. Зависимость концентрации фосфора (в долях монослоя) на границе зерен стали 15Х2НМФА при температурах 420, 480 и 540°С

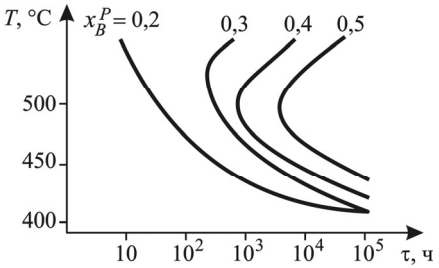


Рис. 7.51. Термокинетическая диаграмма обогащения границы стали 15Х2НМФА фосфором (в долях монослоя)

Имея данные, представленные на рис. 7.50 и 7.51, можно выбрать режим термообработки стали, обеспечивающий минимальную концентрацию фосфора на границе зерен.

Необходимо подчеркнуть значительную роль микроструктуры и, в частности, размера зерна на охрупчивание перлитных сталей. Вполне очевидно, что чем мельче зерно, тем больше площадь границ и, при фиксированной концентрации фосфора в стали, меньше концентрация фосфора на границах и меньше охрупчивание. Действительно, при изменении размера зерна от 12 до 200 мкм, сдвиг температуры хрупко-вязкого перехода составляет:

$$\Delta T = T_{\text{х кр.з}} - T_{\text{х м.з}} = 90\ ^\circ\text{C}.$$

Также снижается и работа разрушения $a_{\text{к}}$:

$$\Delta a_{\text{к}} = a_{\text{к м.з}} - a_{\text{к кр.з}} = 60\ \text{Дж/см}^2.$$

Охрупчивание корпусных перлитных сталей при 270–290 °С под облучением происходит вследствие *микроструктурных* изменений, вызванных, в основном, нейтронами. Микрозондовые исследования показали следующие особенности микроструктуры облученной стали: в каскадах повреждений формируются примесные *медные кластеры* (упрочняющие матрицу); происходит как растворение, так и выделение карбидов (вторичных); происходит значительная *совместная сегрегация* фосфора, никеля, кремния и марганца на медных кластерах (в теле зерна) и на поверхности границ зерен и фаз. Все это приводит к упрочнению зерен (матрицы) и разупрочнению границ, увеличению доли межзеренного разрушения (см. рис. 7.49), которая коррелирует с концентрацией примесей.

Сдвиг температуры $T_{\text{х}}$ при облучении существенно зависит от количества примесей в стали. Так, при концентрации примесей (в мас.%) P – 0,029 + Ni – 0,24 + Cu – 0,16 сталь в области сварного шва корпуса реактора Нововоронежской АЭС в исходном состоянии имела $T_{\text{х}} = +10$ °С, а после облучения быстрыми ($E > 0{,}5$ МэВ) нейтронами при температуре 270 °С флюенсом $9{,}7 \cdot 10^{23}$ н/м^2 $T_{\text{х}} = +170$ °С.

При меньшей концентрации фосфора и меди (P – 0,016 + Ni – 0,34 + Cu – 0,096) сталь корпуса реактора ледокола «Ленин» после облучения при температуре 290 °С до флюенса быстрых ($E > 0{,}5$ МэВ) нейтронов $1{,}3 \cdot 10^{24}$ н/м^2 имела $T_{\text{х}} = +34$ °С.

Подчеркнем еще раз, что примеси, распределенные в теле зерна (на дислокациях, у пор и фаз) упрочняют матрицу и затрудняют пластическую деформацию, а сегрегированные на границах зерен –

снижают прочность границ, что и приводит к охрупчиванию стали.

Охрупчивание корпусной стали ВВЭР снижает ресурс реактора. Российские ученые разработали технологию снижения $T_х$ путем отжига корпуса. Так, корпуса реакторов ВВЭР-440 были отожжены при температуре 475±15 °С в течение 150 ч. В результате отжига существенно снижена $T_х$ со 170 до 30 °С. В целом эффективность отжига зависит от степени эволюции *медно-обогащенных кластеров* (растворение мелких и образование более крупных с плотностью на порядок меньше исходной), и состояния карбидов и, что очень важно, от степени десегрегации примесей на границах зерен и фаз с переходом в раствор.

Охрупчивание и разрушение ОЦК металлов. Среди ОЦК металлов особое место занимают металлы VI–А группы таблицы Д.И. Менделеева – хром, молибден и вольфрам как металлы с высокой температурой хрупко-вязкого перехода, низкими значениями относительного удлинения и вязкости разрушения. Это обусловлено рядом причин, но значительную роль играет и скопление примесей на границах зерен. Рассмотрим особенности этих металлов на примере молибдена.

Для металлов VI–А группы характерен высокий уровень сил межатомной связи и их жесткая направленность, обусловленные их электронным строением. Например, электронная структура атома молибдена такова ($4s^2\ 4p^6\ 4d^5\ 5s^1$), что кроме металлической связи *s*-электронов (при этом плотность состояний на уровне Ферми низкая, так как мало *s*-электронов) существует сильная ковалентная составляющая, действующая в ближнем порядке из-за особенности заполнения *d*-подполосы (всего 5 электронов из 10). Наличие ковалентной составляющей межатомной связи значительно затрудняет пластическую деформацию (мало относительное удлинение).

ОЦК металлы имеют малый размер октаэдрических[1] пустот ($0{,}154r_{ат}$), в которых могут располагаться примеси внедрения. В этой связи уровень растворимости примесей в VI–А металлах очень мал (0,001–0,0001 мас.%). Для сравнения в V–А металлах (V, Nb, Ta) он составляет порядка 0,1 мас.%. Следовательно, примеси

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 1.4.1.

из матрицы (раствора) выталкиваются на стоки, в том числе на границы зерен.

В силу изложенных выше обстоятельств *порог хладноломкости* (температура $T_х$) молибдена существенно зависит от чистоты границ зерен. Более того, присутствующие в молибдене примеси существенно затрудняют пластическую деформацию и, следовательно, релаксацию приложенных напряжений за счет деформации, способствуя разрушению.

Процесс разрушения ОЦК металлов, как и других металлов, зависит от температуры и скорости деформации. Чаще всего разрушение сопровождается определенной пластической деформацией. Рассмотрим особенности пластической деформации молибден. Используем *соотношение Холла–Петча* для предела текучести поликристаллического молибдена:

$$\sigma = \sigma_о + kd^{-\frac{1}{2}}, \qquad (7.85)$$

где d – размер зерна; σ_0 – предел текучести монокристалла, $\sigma_0 = \sigma_{ПН} + \sum \sigma_i + \sigma_d + \sigma_ф$, здесь $\sigma_{ПН}$ – вклад *сил Пайерлса – Набарро* (сопротивление пластической деформации со стороны межатомных сил – решетки), $\sum \sigma_i$ – вклад примесей в сопротивление деформации, σ_d – вклад дислокаций (леса) в сопротивление деформации, $\sigma_ф$ – вклад частиц второй фазы в сопротивление деформации. Так как природа сил Пайерлса – Набарро, дислокаций леса, частиц второй фазы рассматриваются во многих работах по упрочнению материалов, здесь будут рассмотрены некоторые особенности влияния на сопротивление пластической деформации примесных элементов и частиц второй фазы.

Сопротивление пластической деформации со стороны растворенных примесей $\sum \sigma_i$ обусловлено искажением решетки молибдена или, точнее, созданием локальных упругих полей, оказывающих сопротивление движению дислокаций (деформационных) через взаимодействие упругих полей. Степень упругой деформации решетки пропорциональна разности атомных радиусов металла $r_м$ и примеси $r_п$:

$$\varepsilon_{\text{упр}} \sim \frac{r_{\text{м}} - r_{\text{п}}}{r_{\text{м}}}. \qquad (7.86)$$

Оценки показывают, что растворенные в молибдене элементы замещения создают упругое искажение решетки на величину до 10–20 %, что эквивалентно уровню межатомного взаимодействия $E_{\text{вз}} \sim 0{,}1$ эВ. Гораздо большее искажение решетки (до 100 %), вследствие малости октаэдрических пустот в ОЦК решетке, создают элементы внедрения, что эквивалентно уровню межатомного взаимодействия $E_{\text{вз}} \sim 0{,}8$ эВ. Следовательно, растворенные примеси в решетке молибдена создают значительное сопротивление пластической деформации.

При образовании частиц второй фазы, оказывающих сопротивление движению дислокаций (затруднение пластической деформации), возможен *фазовый наклеп* решетки, приводящий к созданию вокруг частиц зон с высокой плотностью дислокаций, что существенно усиливает сопротивление пластической деформации. Фазовый наклеп обусловлен превышением молекулярного объема фазы по сравнению с молекулярным объемом соединения с участием молибдена. Если размер атома примесного (легирующего) элемента больше атома молибдена $r_{\text{п}} > r_{\text{м}}$ (например, у Nb, Zr, Ti, Ta в Mo), то объем соединения (карбида), например, циркония больше объема соединения (карбида) молибдена ($V_{\text{ZrC}} > V_{\text{MoC}}$) на $\Delta V \sim 60$ %. Вокруг ZrC возникает зона наклепа с повышенной плотностью (скоплением) дислокаций.

Более благоприятным является соотношение $r_{\text{п}} < r_{\text{м}}$, например, у карбида ванадия $V_{\text{V}_2\text{C}} < V_{\text{MoC}}$. В этом случае отсутствует фазовый наклеп и, более того, при сварке сплавов молибдена, легированных ванадием и углеродом, уровень внутренних (сварочных) напряжений создается ниже, чем при сварке молибдена. Поэтому одно из направлений создания свариваемых сплавов молибдена – это легирования ванадием и углеродом: Mo + (1–3) % V + 0,1 % C.

Таким образом, введение легирующих элементов и присутствие примесей в молибдене приводят к его упрочнению и затруднению пластической деформации как эффективного способа релаксации избыточных напряжений. В такой ситуации релаксация избыточ-

ных напряжений осуществляется путем разрушения материала в ослабленных местах.

Влияние примесей сказывается и на стадии зарождения и роста трещин, облегчая эти процессы. Как видно из формул (7.76 и 7.79), адсорбированные примеси, снижая $\sigma_в$, уменьшают σ и разрушающее напряжение $\sigma_р = \sqrt{\frac{2\sigma E}{\pi l}}$. Кроме этого, наличие ковалентной составляющей межатомной связи является, по сути, стабилизатором трещины, так как разорванные ковалентные связи не восстанавливаются, а микротрещины не залечиваются.

Таким образом, в молибдене (и VI–А ОЦК металлах) особенности электронного строения и кристаллической решетки способствуют усилению влияния примесей на затруднение пластической деформации и снижение работы разрушения металла. Поэтому ОЦК VI–А металлы имеют высокие T_x (больше $T_{комн}$), которые повышаются с ростом количества примесей, влиянием облучения, влиянием коррозионной среды.

Существует два наиболее подходящих способа снижения хладноломкости VI–А металлов. Это, например, снижение уровня примесей (очистка) ниже 0,001 мас.%, что представляет собой сложный и дорогой процесс. Наиболее приемлемым является целевое (направленное) легирование, позволяющее связывать примеси в фазы (выводить из раствора и границ), измельчать зерно и частицы второй фазы. Для этих целей используют различные химические элементы таблицы Д.И. Менделеева.

Металлы IV группы (например, Ti, Zr, Hf) и V группы (например, V, Nb, Ta) связывают примеси в фазы, способствуют измельчению зерна, т.е. увеличению площади границ. Марганец (металл VI группы) связывает примеси, очищая приграничные области. Металлы VII группы (Fe, Ni, Co) – вытесняют примеси с границ, измельчают зерно и частицы второй фазы, и, в конечном итоге, пластифицируют молибден. Положительную роль играют малые добавки бора, который измельчает зерно, затрудняет зернограничную диффузию и вытесняет примеси внедрения с границ. Углерод в определенной концентрации способствует образованию карбидов с примесными металлами. Рафинирующим действием обладают малые добавки редкоземельных металлов.

Положительную роль с точки зрения *пластифицирования* молибдена играет рений. *Эффект рения* проявляется при концентрациях в пределах его растворимости (до 47 %) в молибдене путем увеличения равновесной растворимости примесей (снижение сегрегаций на границы), стимулирования *двойникования* в зернах молибдена, как нового дополнительного механизма пластической деформации.

Хрупкость бериллия. Низкий уровень пластических характеристик бериллия (например, относительного удлинения в несколько процентов) обусловлен его природой и влиянием примесных элементов.

Кристаллическая решетка бериллия ГПУ имеет отношение параметров c/a = 1,568, т.е. является как бы приплюснутой по сравнению с идеальной ГПУ решеткой, имеющей c/a = 1,633[1]. Это является следствием электронного строения атомов бериллия – незаполненностью внешней *p*-электронной оболочки. Межатомная связь таких атомов не является радиально симметричной, т.е. имеет частично направленный (ковалентный) характер. Это связано с тем, что электроны могут переходить от атома к атому и, таким образом, увеличивать плотность заряда в межионном пространстве и усиливать притяжение атомов. Таким образом, наряду с преимущественно металлической связью в бериллии реализуется ковалентная (направленная) составляющая связи. В целом в ГПУ металлах доля ковалентной составляющей связи уменьшается в следующей последовательности: Be – Mg – Zn – Cd – Ti – Zr, при этом возрастают и пластические характеристики.

Специфика приплюснутой ГПУ решетки приводит к снижению количества независимых *систем скольжения* в бериллии с пяти (для ГПУ решетки) до четырех, что, в общем, затрудняет пластическую деформацию, особенно по *призматическим* и *пирамидальным* плоскостям. При деформации (скольжении) по *базисным* плоскостям, как наиболее плотно упакованным атомами, образуются скопления дислокаций, которые при определенной плотности вызывают образование микротрещин, так как существующие высокие напряжения для пирамидального и призматического скольжений не позволяют осуществить релаксацию напряжений в вершине тре-

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 1.4.1.

щин на базисной плоскости (за счет пирамидального или призматического скольжения). Поэтому бериллий при температуре ниже 470 °С имеет низкую пластичность (относительное удлинение) и склонен к *сколу* по базисным плоскостям.

Примеси в решетке (см. формулу (7.85)) затрудняют пластическую деформацию. Кроме того, растворенные примеси могут увеличить долю ковалентной связи и, естественно, охрупчивание. Сегрегации примесей на границах зерен бериллия стимулируют процессы не только *хладноломкости* (примеси углерода и железа), особенности которой рассмотрены выше, но и *красноломкости*. Явление красноломкости обусловлено сегрегацией примесей (особенно алюминия и кремния), образующих с бериллием двойные и тройные *легкоплавкие зернограничные* эвтектики.

Возможно ли устранение хрупкости бериллия? Легирование не позволяет этого сделать по той причине, что для изменения характера межатомной связи, т.е. повышения доли металлической связи, потребуется заменить, по крайней мере, одного ближайшего соседа в решетке Be одновалентным металлом до концентрации 8 ат.%. Но ни один металл не растворим в бериллии при $T_{комн}$ до таких концентраций.

Перспективными являются технологические приемы, включая металлургию и термомеханическую обработку, обеспечивающие получение чистых от примесей границ и мелкозернистую структуру. Например, при величине зерна 3 мкм относительное удлинение составляет уже 5 % при $\sigma_в$ = 660 МПа и $\sigma_{0,2}$ = 530 МПа. Кроме этого, необходимо использовать при механической обработке такие схемы деформации, чтобы создавались преимущественные ориентации кристаллитов, облегчающие релаксацию напряжений в изделиях.

7.5.3. Направления снижения охрупчивания материалов

В порядке заключения по рассмотрению взаимосвязи сегрегаций примесей и охрупчивания материалов сделаем некоторые обобщения изложенной выше информации.

Напомним, что охрупчивание материалов сопровождается увеличением доли зернограничного разрушения, основная причина

которого – нарушение баланса прочности зерна и границы между зернами (и фазами), обусловленного сегрегациями примесей на дефектах внутри зерна (упрочнение) и на границах зерен (снижение когезивной прочности границ). Для повышения сопротивления охрупчиванию металлов важно создавать сплавы на основе чистых (чистейших) компонентов и осуществлять направленное легирование – связывать примеси в глобулярные фазы, вытеснять примеси с границ в раствор (например, путем применения малых добавок B, C, РЗМ). Перспективным является *раскисление* (рафинирование) основы сплава, измельчение зерна. Важно знать и учитывать особенности совместной адсорбции примесей с легирующими элементами. Во многих технологических приемах снижения охрупчивания заслуживает внимание *микролегирование*.

Микролегирование – это способ избирательного и дозированного (до десятых долей процента) введения легирующих элементов, обеспечивающий целенаправленное изменение физико-химического состояния дефектов структуры. При микролегировании эффект обусловлен не равномерным, а *избирательным* распределением атомов Лэ и именно в тех областях (элементах структуры), которые являются критическими. Так, критическим может быть *место разрушения*. Чаще всего это – препятствие на пути движения микротрещины, например, граница зерна. Эффект торможения границей, например, хрупкой трещины обусловлен изменением механизма разрушения за счет пластической деформации в вершине трещины и притупления ее вершины. Дальнейшее раскрытие и продвижение трещины будет определяться (см. формулу (7.79)) значениями σ_B и σ_S. Следовательно, микролегирующие элементы должны быть *поверхностно-активными* элементами, влияющими на энергетическое состояние границы зерна (снижать σ_B) и свободной поверхности (повышать σ_S), и накапливаться (сегрегировать) в приграничных областях. Речь идет о «планируемой» зернограничной сегрегации выбранных легирующих элементов в местах возможного образования трещин.

При выборе легирующих микродобавок необходимо учитывать то, что определяющими факторами появления сегрегаций (см. п. 7.4.2), являются несоответствие атомных размеров атомов матрицы и легирующего элемента, и энергия межатомной связи различных атомов. Как показано выше, сегрегации зависят от раз-

ности радиусов, и чем она больше, тем выше энергия связи с границей. Кроме того, сегрегация усиливается, если $\varepsilon_{22} < \varepsilon_{11}$.

Экспериментально показано, что повышать сопротивление хрупкому разрушению будет такой элемент, который является *поверхностно активным* к внутренним, структурным поверхностям раздела (например, границам зерен) и *инактивным* к свободной поверхности (например, поверхности трещин), чтобы увеличить работу образования единицы площади новой поверхности σ (формула (7.79)). Надежным критерием, характеризующим поверхностно-активные свойства атома по отношению к свободной поверхности (трещины), является его *электронно-статический момент* (ЭСМ), определяемый по специальной методике. Если разница ЭСМ атома матрицы и легирующего элемента положительна, то легирующий элемент поверхностно активный, если отрицательная – инактивный. Выбирая легирующие элементы и параметры термообработки, можно управлять сегрегационными явлениями и влиять на механические свойства материалов.

Возникает вопрос: каков механизм заметного влияния достаточно малых добавок на физико-механические свойства материала? Одна из концепций, объясняющая такой эффект, основана на современных методах исследования процессов деформации и разрушения методами *акустической эмиссии*. Ключевые моменты концепции следующие. Энергия пластической деформации рассеивается (диссипирует) в локальных структурных объемах, так называемых *автовозбуждаемых областях*, представляющих собой дискообразные области толщиной в несколько нанометров, диаметром от 1 до 100 мкм и временем существования 1–100 мкс. Эти области в процессе деформации взаимодействуют между собой, размножаются цепным образом и зарождают микротрещину – очаг разрушения.

Деформация, сопровождающая разрушение, инициирует новые области автовозбуждения, вероятными местами которых являются области кристаллической решетки с повышенным уровнем свободной энергии (дислокации, дисперсные фазы, примеси и их кластеры и другие дефекты).

При таком подходе велика роль поверхностной энергии как фактора, определяющего переход к раскрытию полостей в микротрещину, ее слияние с другими в трещину. Отсюда следует целесо-

образность микролегирования сплавов *адсорбционно-активными* элементами к внутренним поверхностям раздела, т.е. областям, где наиболее вероятно образование активного состояния. Для подавления процесса раскрытия активированного объема с образованием трещины эти элементы должны быть активными к свободным поверхностям раздела.

В качестве микролегирующих добавок часто используют B, C, Mg, Ca, РЗМ, однако для каждого материала необходим наиболее оптимальный состав, выбираемый с учетом механизмов сегрегации и оценки поверхностной активности легирующего элемента. Основное действие микролегирующих добавок состоит в изменении состава примесей (вытеснение) на границах и, таким образом, изменении состава в приграничных областях и структуры границ, замедлении диффузии атомов через границу и по границе, связывании примесей в соединения.

Подчеркнем еще раз, что весьма эффективно микролегирование сложнолегированных сплавов *бором*. Это обусловлено малым радиусом атома бора и достаточно низкой растворимостью во многих металлах. Например, в железе (сталях) бор (C_B = 0,0005–0,001 мас.%), размещаясь на дефектных местах в аустените и снижая поверхностную энергию границ, замедляет образование феррита на таких местах. Поэтому феррит образуется равномерно по всему телу сплава, что заметно улучшает *прокаливаемость* стали.

Методами микролегирования решается, кроме проблем, рассмотренных выше, ряд задач, включая измельчение зерна путем инокуляционных добавок (достигается рост пластичности и технологичности материала), повышение химической стабильности частиц второй фазы путем усложнения состава (повышается жаропрочность) и др.

Контрольные вопросы

1. Что такое структура?
2. Каково различие между макро и микроструктурой?
3. Поясните понятие «структурно-фазовое состояние».
4. Дайте характеристику трем методам получения материалов.
5. Назовите изменения, происходящие в веществе, при фазовом переходе из твердого в жидкое состояние.
6. Что такое параметр порядка в расположении атомов?

7. Поясните представления о дальнем и ближнем порядке в расположении атомов, об упорядоченном и разупорядоченном расположении атомов в кристаллической решетке.

8. Дайте характеристику и назовите способы описания ближнего порядка.

9. Что характеризует распределение Гиббса?

10. Дайте характеристику двум структурным составляющим расплавов.

11. Назовите разновидности и основные особенности дифракционных методов изучения структуры.

12. Опишите радиальную функцию распределения атомов.

13. Опишите функцию интенсивности рассеяния излучения.

14. Опишите структурный фактор и его использование для описания структуры моноатомной жидкости.

15. Дайте пояснения о функции радиального распределения атомов и ее использовании для описания структуры моноатомной жидкости.

16. Приведите классификацию строения жидких металлов по форме первого пика структурного фактора.

17. Дайте описание строения жидких металлов по форме первого пика функции радиального распределения атомов.

18. Назовите особенности структурного анализа двухкомпонентных расплавов.

19. Введите понятия флуктуационных структурных факторов, описывающих корреляцию плотности (плотность–плотность), концентрации (концентрация–концентрация), плотности с концентрацией.

20. Рассмотрите связь структурных парциальных факторов с физическими и физико-химическими свойствами расплавов.

21. Каким образом структурные факторы, экспериментально определяемые для расплава, позволяют получить информацию о характере межатомного взаимодействия в расплаве?

22. Что является основой и какие величины используют для классификации расплавов?

23. Дайте характеристику расплавов, для которых выполняется примерное равенство энергий взаимодействия однородных и разнородных атомов: $\boldsymbol{U_{AA} \approx U_{BB} \approx U_{AB}}$.

24. Дайте характеристику расплавов, для которых выполняется примерное равенство энергий взаимодействия однородных и разнородных атомов: $\boldsymbol{U_{AA} \approx U_{BB} > U_{AB}}$.

25. Дайте характеристику расплавов, для которых выполняется примерное равенство энергий взаимодействия однородных и разнородных атомов: $\boldsymbol{U_{AB} > U_{AA}}$ и $\boldsymbol{U_{BB}}$.

26. Как оценивают устойчивость химических (интерметаллических) соединений атомов?

27. Дайте характеристику расплавов, для которых выполняется примерное равенство энергий взаимодействия однородных и разнородных атомов: $U_{AA} > U_{BB} > U_{AB}$.

28. Дайте характеристику кластерного строения жидких расплавов.

30. Дайте характеристику ассоциированных растворов.

31. Как структура материала зависит от скорости затвердевания?

32. Что такое контролируемое затвердевание?

33. Определите скорость движения фронта затвердевания.

34. Охарактеризуйте виды теплоотвода из расплава, достижимые скорости теплопередачи.

35. Дайте описание механизмов зарождения твердой фазы.

36.Дайте описание распределения (коэффициентов распределения) легирующих элементов и примесей в разбавленных сплавах при затвердевании.

37. Дайте описание механизмов роста твердой фазы.

38. Дайте описание нормального затвердевания: равновесного и при отсутствии перемешивания.

39. Дайте описание нормального затвердевания: в условиях перемешивания и при конвекции.

40. Что такое зонная плавка и ее виды?

41. Рассмотрите особенности затвердевания с искривленной поверхностью раздела твердой и жидкой фаз, условия равновесия.

42. В вопросе «три стадии дендритного роста» рассмотрите неустойчивость сферических центров затвердевания при их росте.

43. В вопросе «три стадии дендритного роста» рассмотрите условия роста центрального ствола дендрита.

44. В вопросе «три стадии дендритного роста» рассмотрите неравновесный рост дендритов.

45. Дайте характеристику и рассмотрите особенности концентрационного переохлаждения.

46. Как формируется ячеистая структура?

47. Как формируются ячеистые дендриты?

48. Рассмотрите затвердевание эвтектик на примере двойных систем, разновидности эвтектических структур.

49. Рассмотрите затвердевание перитектик.

50. Рассмотрите виды сегрегаций примесей при затвердевании.

51. Дайте описание методов воздействия на расплав.

52. Опишите общие закономерности адсорбции и сегрегации примесей в бинарных сплавах.

53. Каковы составляющие энергии связи атомов примеси с границей и дайте их оценки?

54. Рассмотрите особенности многослойной адсорбции в бинарных системах.

55. Рассмотрите особенности конкуренции примесей при адсорбции (на одном стоке).

56. Каковы особенности взаимодействия примесей в многокомпонентных системах?

57. Назовите причины и особенности разрушения материалов.

58. Дайте характеристику вязкого и хрупкого разрушения материалов.

59. При каких условиях наступает разрушение материалов?

60. Назовите основные факторы, влияющие на разрушение материалов.

61. В проблеме природного охрупчивания стали рассмотрите необратимую хрупкость.

62. В проблеме природного охрупчивания стали рассмотрите обратимую хрупкость.

63. Дайте характеристику необратимой высокотемпературной отпускной хрупкости стали.

64. Рассмотрите особенности радиационного охрупчивания на примере стали.

65. Рассмотрите охрупчивание ОЦК металлов.

66. Каковы пути снижения хладноломкости ОЦК металлов.

67. Рассмотрите охрупчивание бериллия и его устранение.

68. Назовите общие направления снижения охрупчивания материалов.

69. Рассмотрите особенности и применение микролегирования, как способа снижения хрупкости материалов.

Список использованной литературы

1. Белащенко Д.К. Структура жидких и аморфных металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 192 с.

2. Уайт Р., Джембелл Т. Дальний порядок в твердых телах. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 448 с.

3. Физика металлов/ Белоус М.В., Браун М.П. – Киев: Вища школа, 1986. – 343 с.

4. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. – М.: МГУ, 1986. – 264 с.

5. Коваленко Н.П., Красный Ю.П., Тригер С.А. Статистическая теория жидких металлов. – М.: Наука, 1990. – 204 с.

6. Свидунович Н.А., Глыбин В.П., Свирко Л.К. Взаимодействие компонентов в сплавах/Под науч. ред. И.С. Куликова. – М.: Металлургия, 1989. – 158 с.

7. Приходько Э.В. Металлохимия комплексного легирования. – М.: Металлургия, 1983. – 184 с.

8. Арсентьев П.П. Металлические расплавы и их свойства. – М.: Металлургия, 1976. – 376 с.

9. Баум Б.А. Металлические жидкости. – М.: Наука, 1979. 120 с.

10. Вильсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов/Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1972. – 247 с.

11. Левич В.Г. Курс теоретической физики. Т. 1 – 2-е изд., перераб. – М.: Наука, 1971. – 695 с.

12. Теория затвердевания. Чалмерс Б./ Перев.с англ. /Под ред. докт. техн. наук М.В. Приданцева. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.

13. Полетика И.М. Межкристаллитная адсорбция примесей и разрушение металлов. – Новосибирск: Наука, Сибирское отд., 1988. – 127 с.

14. Стефанович Л.И., Фельдман Э.П., Юрченко В.М. Кинетика неоднородной сегрегации примесей на межкристаллических и межфазных границах.// Металлофизика и новейшие технологии, 2002. Т. 24. № 8. С. 1103–1122.

15. Кривоногов Г.С., Каблов Е.Н. Роль границ зерен в охрупчивании высокопрочных коррозионно-стойких сталей // Металлы, 2002. № 1. С. 35–41.

16. Черногоренко В.Б., Ершов Г.Г., Гаврилюк Г.В. Уменьшение вредного воздействия фосфора в железоуглеродистых сплавах путем легирования.// Металлы, 1998. № 2. С. 6–10.

17. Николаева А.В., Николаев Ю.А., Шур Д.М., Чернобаева А.А. Прогнозирование склонности Cr-Ni-Mo стали к отпускной хрупкости. // Физика металлов и материаловедение, 1993. 76. Вып. 5. С. 163–170.

18. Степанов И.А., Печенкин В.А., Конобеев Ю.В. Моделирование радиационно-индуцированной сегрегации фосфора на стоках точечных дефектов в корпусных сталях ВВЭР-440 // Металлы, 2003. № 6. С.77–83, 84–90.

19. Третьяков В.И., Хасянов М.А. Влияние адсорбционной активности атомов легирующих элементов на свойства сплавов.// Металловедение и термическая обработка, 1994. № 5. С. 27–31.

20. Папиров И.И., Тихинский Г.Ф. Пластическая деформация бериллия./ Под ред. действительного члена АН УССР В.Е. Иванова. – М.: Атомиздат, 1973. – 304 с.

Глава 8. СОВМЕСТИМОСТЬ И КОРРОЗИЯ МАТЕРИАЛОВ

Решение проблем, связанных с устойчивостью металлических изделий и конструкций против разрушения в результате воздействия на них окружающей среды, всегда актуально и не теряет своего значения в настоящее время.

При внешнем воздействии окружающей среды на металлические поверхности имеют место различные виды взаимодействия между ними (химическое, электрохимическое, физико-химическое, механическое, радиационное и др.), что может привести во многих случаях к разрушению или порче оборудования, ухудшению экологии и другим нежелательным последствиям.

Одним из эффективных путей создания еще на стадии проектирования надежных конструкций, способных длительное время работать в агрессивных средах, является грамотное и обоснованное использование в них совместимых материалов, т.е. таких, которые могут находиться в рабочих условиях длительное время без заметного химического взаимодействия друг с другом.

Критерий совместимости во многих случаях является определяющим для надежности и долговечности конструкции или для установления принципиальной возможности использования данных материалов в конкретных условиях.

Решение проблем, связанных с совместимостью, требует повышения уровня знаний специалистов в области коррозии материалов и способов защиты от нее, как одной из основных проблем совместимости. Для этого необходимо, прежде всего, знание механизма и общих закономерностей важнейших коррозионных процессов.

8.1. Физико-химические основы взаимодействия материалов с окружающей средой

8.1.1. Совместимость материалов

Материалы считают *совместимыми* в конкретных температурно-временных условиях, если химическое взаимодействие между ними отсутствует или они взаимодействуют с допустимой скоростью, не изменяя заметно свой состав, структуру и свойства.

При рассмотрении вопросов совместимости различных материалов, например, сердечников твэлов с оболочками, необходимо учитывать изменение таких свойств материала оболочки, как теплопроводность, жаропрочность, коррозионная стойкость, охрупчивание, термическое расширение, а также возможность изменения размеров при образовании продуктов взаимодействия оболочки с сердечником.

При выборе материала для работы в используемых конструкциях и установках при заданных условиях необходимы сведения о химическом взаимодействии его с контактирующими материалами и окружающей средой, которые базируются на основе конструкционных, технологических и экономических соображений.

Сравнительная оценка таких важнейших металлохимических свойств, как размеры атомных радиусов, электроотрицательность элементов (способность атома в молекуле притягивать электроны, участвующие в образовании химической связи), валентность и ионизационный потенциал атомов контактирующих материалов, позволяет определить и предвидеть основные типы взаимодействия элементов и установить закономерности изменения свойств.

Суждение о совместимости материалов можно составить из анализа диаграмм состояний бинарных систем (рис. 8.1).

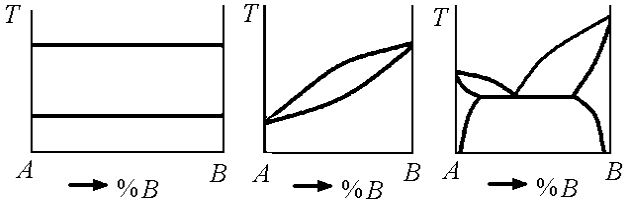


Рис. 8.1. Равновесные диаграммы состояний бинарных систем сплавов: *а* – компоненты системы не взаимодействуют ни в жидком, ни в твердом состояниях; *б* – компоненты системы образуют непрерывный ряд твердых растворов; *в* – система с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге и эвтектикой

Как видно из рис. 8.1,*а* компоненты никак не взаимодействуют ни в жидком, ни в твердом состояниях. Эти металлы совместимы. Металлы, диаграммы которых представлены на рис. 8.1,*б*,*в*, при комнатных и невысоких температурах могут быть совместимы, так

как степень их взаимодействия при этом невысока. Высокие температуры повышают их химическую активность, усиливающую взаимодействие, что приводит к их несовместимости.

Определенное влияние на характер и скорость физико-химического взаимодействия оказывают содержащиеся в контактирующих материалах и окружающей среде примеси (чаще всего газовые), допустимые содержания которых необходимо устанавливать заранее.

Взаимодействие материалов со средой имеет химическую, электрохимическую, физико-химическую и физическую природу. Химическим взаимодействием является окисление металлов в газовой среде и в сухом паре (без конденсации влаги на поверхности металла), т.е. образование оксидов, гидридов, нитридов, карбидов и других химических соединений. При контакте металлов и сплавов с влажным воздухом и водой возникает электрохимическая коррозия. Физико-химическое взаимодействие имеет место при растворении металлов и сплавов в жидких металлах. Разрушение поверхности металла под действием быстро движущейся среды (*кавитации*) может быть примером физического взаимодействия. Указанные процессы развиваются на границе раздела материал–среда и приводят к коррозионному разрушению поверхностного слоя эксплуатируемых изделий, изменению их состава, структуры и свойств.

8.1.2. Коррозия. Основные понятия и определения

В свете современных представлений коррозию рассматривают как *самопроизвольное поверхностное разрушение металлических материалов вследствие физико-химического взаимодействия их с компонентами окружающей среды*.

В системе международной стандартизации это понятие рассматривается как физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства и часто происходит ухудшение функциональных характеристик металла, среды или включающей их технической системы. Процесс коррозии представляют как эволюцию термодинамической системы, состоящей из металла и жидкой и/или газообразной среды. Изменение в

любой части коррозионной системы, вызванное взаимодействием компонентов системы, называется *коррозионным эффектом*.

Металлическое состояние практически всех металлов (кроме некоторых благородных) является неустойчивым, и при взаимодействии с окислительным компонентом (O_2, CO, SO_2, Cl и др.) окружающей среды они переходят в более устойчивое окисленное состояние. Реакция окисления металла сопровождается потерей металлом электронов и образованием новых веществ – продуктов коррозии, состоящих из оксидов, гидроксидов, солей и других соединений корродирующего элемента. Видимые продукты атмосферной коррозии сплавов железа, состоящие в основном из гидратированных оксидов, называют ржавчиной, а продукты газовой коррозии – окалиной.

Цветные металлы не ржавеют, а корродируют. Неметаллические материалы, например пластмассы, могут набухать или трескаться, дерево – расслаиваться или гнить, а бетон крошиться. К таким материалам, подвергающимся воздействию внешних эксплуатационных факторов, в том числе и действию микроорганизмов, применяют термин *старение*, или *деструкция*.

Количество металла, превращенного в продукты коррозии за определенное время, относят к коррозионным потерям. Коррозионные потери массы металла с единицы поверхности или толщина прокорродировавшего слоя металла в единицу времени характеризуют *скорость коррозии*.

В некоторых случаях химическое взаимодействие металла и среды сопровождается физическим разрушением в результате механического повреждения от истирания или ударов частиц среды (например, теплоносителя). Такое разрушение называется *коррозионной эрозией*, или *коррозионным износом*. Разрушения могут вызываться и другими процессами, такими как проникновение в металл водорода, приводящего к водородному охрупчиванию, или взаимодействие его с легкоплавким металлом.

Эффект повреждений, связанный с потерями механической прочности металла, называют *коррозионным разрушением*, а продвижение повреждений в глубину материала в единицу времени – *скоростью проникновения коррозии*.

Таблица 8.1

Оценка коррозионной стойкости при равномерной коррозии (по ГОСТ 13819-68)

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	< 0,001	1
Весьма стойкие	0,001–0,005 0,005–0,01	2 3
Стойкие	0,01–0,05 0,05–0,1	4 5
Пониженно-стойкие	0,1–0,5 0,5–1,0	6 7
Малостойкие	1,0–5,0 5,0–10,0	8 9
Нестойкие	> 10,0	10

Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды называется *коррозионной стойкостью*. Химическая стойкость металлических материалов зависит не только от природы, состава и структуры самого материала, но также от состава технологической среды, гидродинамических условий эксплуатации изделий. Материалы, стойкие в одних условиях, оказываются совершенно нестойкими в других. Алюминий устойчив во влажном воздухе, но неустойчив в растворах NaCl; медь устойчива в разбавленной H_2SO_4, но неустойчива в концентрированной; железо устойчиво в концентрированной HNO_3, но неустойчиво в разбавленной.

Коррозионную стойкость определяют количественно скоростью коррозии в данных условиях, качественно – группой или баллом стойкости по принятой шкале (табл. 8.1).

8.1.3. Коррозионные проблемы

Металлические изделия и конструкции составляют наиболее значительную и ценную часть основных производственных фондов любой промышленно развитой страны; их защита от коррозионного разрушения является важной экономической проблемой. Потери от коррозии в странах мира составляют около десятой части наци-

онального дохода. Коррозия растет с увеличением металлического фонда государства и разрушает до трети всего производимого металла.

Различают прямые и косвенные коррозионные потери.

Под *прямыми потерями* понимают стоимость капитального и текущего ремонта преждевременно вышедших из строя из-за коррозии машин, оборудования и коммуникаций или их полной замены, а также дополнительные и эксплуатационные расходы на их защиту от коррозии. К прямым потерям относят и безвозвратные потери металла в виде продуктов коррозии и потери от истирания, которые достигают 10 % от начальной массы металла.

К *косвенным потерям* относят экономические затраты, связанные с отказом в работе и простоем металлического оборудования вследствие: загрязнения его продуктами коррозии (например, накопление ржавчины в трубопроводах); потерей продуктов (масла, газа, воды и др.) через прокорродировавшую систему; загрязнением чистого продукта продуктами коррозии; допусками на коррозию при проектировании оборудования. Сюда же относятся и невосполнимые потери при авариях.

Для организации и проведения эффективной борьбы с коррозией необходимы фундаментальные коррозионные исследования, а также внедрение комплекса противокоррозионных мероприятий на стадии проектирования.

Экономический фактор является главной движущей силой большинства прикладных коррозионных исследований. Второй важный аспект исследований – повышение надежности оборудования, которое в результате коррозии может разрушаться с катастрофическими последствиями. Надежность – важнейшее условие при разработке оборудования АЭС и систем захоронения радиоактивных отходов. Третьим аспектом исследований является сохранность металлического фонда, мировые ресурсы которого ограничены. Не менее важно, что человеческий труд, затрачиваемый на проектирование и восстановление металлического оборудования, пострадавшего от коррозии и её последствий, может быть направлен на решение других общественно полезных задач. Основой же дальнейшего прогресса в этой области должны стать фундаментальные исследования процессов коррозии.

8.1.4. Роль термодинамики и химической кинетики при исследовании процессов коррозии

Процессы коррозии обычно изучаются с двух позиций: термодинамики и кинетики.

Термодинамика позволяет определить направление процессов коррозии, даёт им качественную оценку и, таким образом, является первым шагом на пути познания закономерностей коррозии металлов. Коррозия относится к химической термодинамике, рассматривающей зависимость термодинамических свойств веществ от их состава и агрегатного состояния.

Любая система, в том числе и коррозионная, характеризуется внешними и внутренними параметрами. Под действием внешних параметров (температуры, давления, окружающей среды, объёма и др.) система может перейти из одного состояния равновесия в другое. Такой переход называется *релаксацией*, а время, необходимое для перехода, – *временем релаксации*. Если этот переход длится бесконечно долго, то процесс называется *квазистатическим*, или *равновесным*. Термодинамика равновесных процессов позволяет определить предельно возможные параметры системы.

Большинство реальных процессов, в том числе и коррозионные, являются неравновесными. В этих процессах изменение какого-либо параметра происходит быстрее, чем релаксация. Термодинамика устанавливает для них лишь направление реакций и закономерности изменения их параметров.

Основной причиной коррозии металлов и сплавов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных внешних условиях. Степень термодинамической неустойчивости металла зависит как от свойств металла или сплава, так и от характера коррозионной среды и внешних условий и количественно характеризуется знаком и величиной изменения изобарного потенциала G при протекании соответствующей коррозионной реакции (см. п. 5.2).

Для определения направления реакции (например, окисления металла на воздухе $2Me + O_2 \Leftrightarrow 2MeO$) нужно знать изменение ΔG энергии Гиббса при её протекании в системе: $\Delta G = G_2 - G_1$, где G_1 и G_2 – энергия Гиббса исходных веществ и продуктов реакции соответственно.

Самопроизвольно протекают те процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса, т.е. для которых $G_1 > G_2$, или, что то же самое, $\Delta G < 0$. Для реакций окисления у всех металлов (кроме золота) при стандартных условиях ($T = 298$ K, $p = 1$ атм) $\Delta G^o < 0$. Следовательно, металлы самопроизвольно переходят в окисленное состояние при взаимодействии с кислородом окружающей среды. При $\Delta G > 0$ реакция идет в сторону восстановления, т.е. оксид неустойчив. При $\Delta G = 0$ система находится в состоянии равновесия, движущая сила коррозии отсутствует. Тем самым термодинамика определяет возможность или невозможность самопроизвольного протекания коррозионного процесса при определенных условиях.

Скорость коррозии, как и любого другого процесса, можно оценить отношением величин движущей силы процесса и сопротивления (торможения) процесса. Значения термодинамических потенциалов металлов можно использовать для оценки движущей силы процесса, т.е., зная значения ΔG, можно определить вероятность протекания коррозии, рассчитать условия, уменьшающие или полностью исключающие возможность ее протекания (применение защитных газовых атмосфер, обескислороживание воды, катодная защита). Информацию о скорости термодинамически возможного коррозионного процесса и о характере влияния различных внутренних и внешних факторов на итог процесса дают *кинетические* исследования.

Коррозионный процесс обычно протекает на границе раздела фаз при взаимодействии твердого вещества с газом или жидкостью. Такой гетерогенный процесс можно представить в виде следующих основных этапов:

а) транспортировка реагирующих веществ к поверхности раздела фаз;

б) химическое взаимодействие;

в) отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Любой из указанных этапов может состоять из элементарных стадий, протекающих последовательно, параллельно или сопряженно. Скорость коррозии определяется либо скоростью самой медленной из последовательно протекающих стадий, либо скоростью самой быстрой из параллельных стадий. Установление лимитирующей (определяющей) стадии процесса – ключевой вопрос

кинетики коррозионных процессов. Зная определяющую скорость процесса стадию, можно воздействовать на ее ход, замедлив (или остановив) коррозионное разрушение.

8.1.5. Классификация процессов коррозии

Процессы коррозии удобно рассматривать в соответствии с принятой классификацией, пример которой представлен на рис. 8.2.

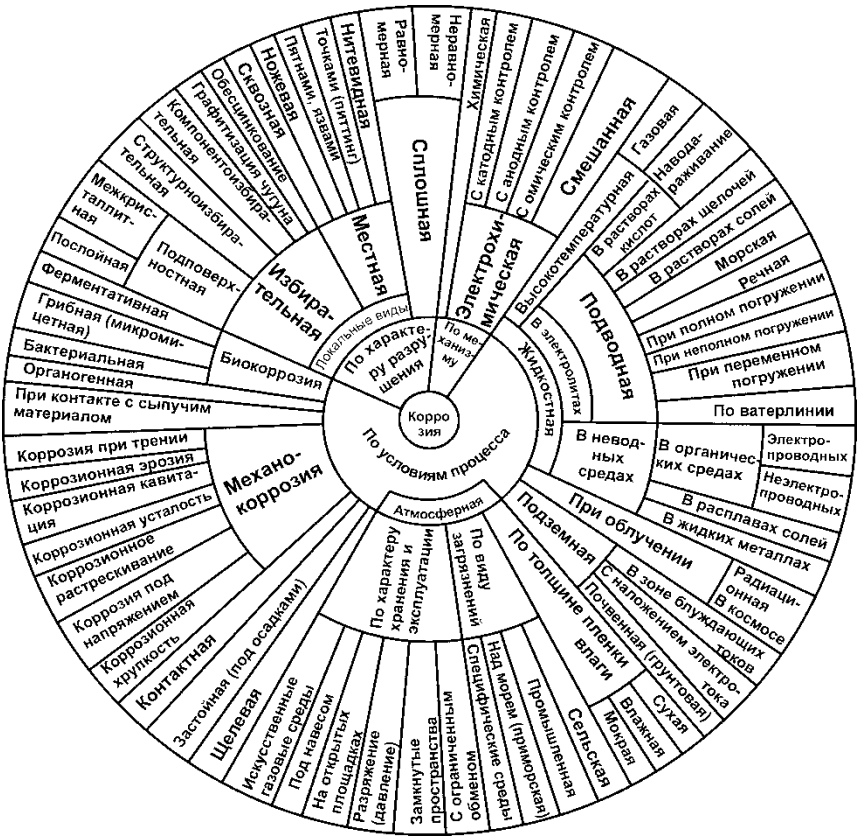


Рис. 8.2. Схема классификации процессов коррозии

Чаще всего коррозионные процессы классифицируют по:
а) механизму реакций взаимодействия материала со средой;
б) виду и природе коррозионной среды;

в) виду (геометрическому характеру) коррозионных разрушений на поверхности или в объеме металла;

г) характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

Кроме предложенной классификации, коррозию можно рассматривать с учетом специфики использования машин, оборудования и сооружений в промышленности, сельском хозяйстве и на транспорте. По *механизму реакций* взаимодействия металла со средой различают два основных типа коррозии: химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия – взаимодействие металла с окислительным компонентом коррозионной среды, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента среды происходит в одном акте, например: $4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$, т.е. атомы металла непосредственно соединяются химической связью с окислителем, отнимающим валентные электроны металла, образуя продукт коррозии. Химическая коррозия подчиняется законам чисто химических гетерогенных реакций и не сопровождается возникновением электрического тока.

Электрохимическая коррозия металла протекает в присутствии электролитически проводящей среды. При этом ионизация металла и восстановление окислительного компонента среды протекают не в одном акте и зависят от потенциала металла. Окислительный компонент при этом не входит в состав продукта коррозии, например: $Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$. Электрохимическая коррозия подчиняется законам электрохимической кинетики и сопровождается протеканием электрического тока.

Коррозию, протекающую под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов (бактерий, грибков), относят к *биологической коррозии*, которая может протекать по химическому, электрохимическому или смешанному механизму, а протекающую под действием радиоактивного излучения – к *радиационной*.

По *виду и составу коррозионной среды*, участвующей в процессе разрушения металлов и сплавов, различают:

газовую коррозию – химическое взаимодействие металлов с активными компонентами газовой среды (сернистым газом, сероводородом, кислородом, галоидами, углекислотой, водяным паром

и др.) при повышенной температуре (например, коррозия реактивных сопел под действием газовых продуктов горения топлива);

атмосферную коррозию, при которой электрохимические процессы идут в тонкой пленке влаги, осаждающейся на металле из атмосферного воздуха;

коррозию в жидкостях:

а) неводных средах (жидких металлах, расплавах солей),

б) неэлектролитах (органических растворителях, жидком топливе, броме),

в) в электролитах (растворах солей, кислот, щелочей, морской и речной воде);

подземную коррозию – коррозию металлов в почвах и грунтах (например, коррозия подземных металлических трубопроводов);

коррозию блуждающим током – электрохимическую коррозию металла под воздействием блуждающего тока (например, плохое заземление электрических машин, выпрямителей и т.п. приводит к утечкам тока через металлические конструкции и другие токопроводящие пути и вызывает коррозию электрически соединенных конструкций и оборудования).

По *характеру изменения поверхности металла* или его физико-механических свойств в процессе коррозии независимо от свойств среды коррозию подразделяют на *общую*, *местную* и *избирательную*.

Если коррозией охвачена вся поверхность металла, то такой вид разрушения называют *общей*, или *сплошной*, коррозией, например под действием кислот, щелочей, атмосферы. Сплошная коррозия может быть *равномерной* (рис. 8.3,*а*), т.е. разрушение металла происходит с одинаковой скоростью по всей поверхности, и *неравномерной* (рис. 8.3,*б*), когда скорость коррозии на отдельных участках поверхности неодинакова. Примером равномерной коррозии может служить коррозия при взаимодействии меди с азотной кислотой, алюминия – с растворами щелочей, коррозия стальных труб на открытом воздухе. Неравномерную коррозию можно наблюдать, например, при коррозионном разрушении углеродистой стали в морской воде. Сплошная коррозия является наименее опасным видом коррозии материала, прочностные свойства которого изменяются незначительно.

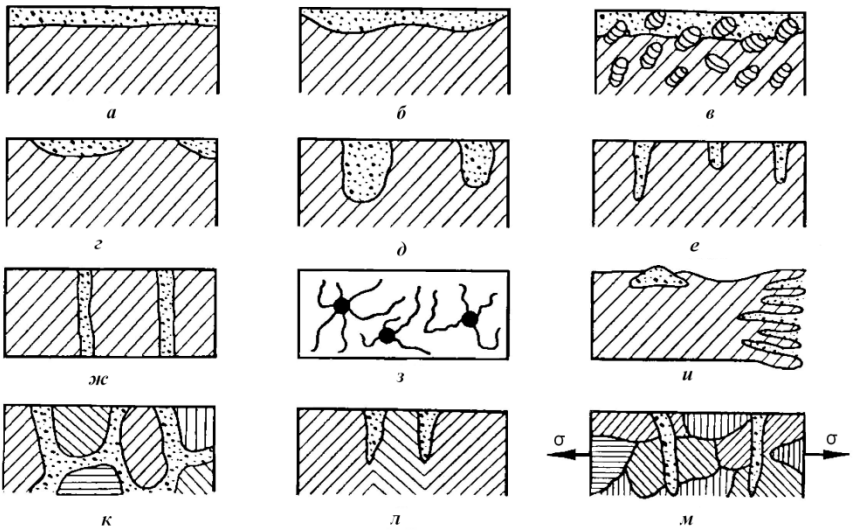


Рис. 8.3. Типичные коррозионные разрушения:
а – равномерное; *б* – неравномерное; *в* – избирательное; *г* – пятнами;
д – язвами; *е* – точечное; *ж* – сквозное; *з* – нитевидное;
и – подповерхностное; *к* – межкристаллитное; *л* – ножевидное;
м – коррозионное растрескивание под напряжением

При местной (локальной) коррозии на части поверхности металла обнаруживаются участки различной степени разрушения, вызванные неоднородностью металлической фазы и различным составом коррозионной среды. Наиболее характерными видами местной коррозии являются коррозия в виде *пятен* – поражений заметно углубленных в поверхность металла (рис. 8.3,*г*); *язв* – поражений, сильно углубленных в толщу металла (рис. 8.3,*д*); *точек* (*питтингов*), глубоко проникающих в металл (рис. 8.3,*е*,*ж*) и перерастающих в сквозное проникновение.

Есть понятие *подповерхностная коррозия*, когда металл разрушается под частично поврежденными защитными покрытиями (пленки, лаки и т.п.); продукты коррозии сосредоточиваются внутри металла, вызывая вспучивание и расслоение металла (рис. 8.3,*и*). Для сварных швов при работе в жидких средах с высокой коррозионной активностью характерна *ножевая* коррозия, локализованная в виде специфичных ножевидных надрезов (рис. 8.3,*л*). Разрушение металла под прокладками, в зазорах (щелях) между двумя метал-

лами, при неплотном контакте металла с коррозионно-инертным материалом, куда проникает электролит, но затруднен доступ кислорода, необходимого для пассивации металла (рис. 8.4), в резьбовых и клепаных соединениях, в твэле между оболочкой и сердечником имеет место *щелевая* коррозия. *Контактная* коррозия – это электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов с разными электродными потенциалами в данном электролите (например, коррозия стальных водопроводных труб, соединенных с латунными кранами).

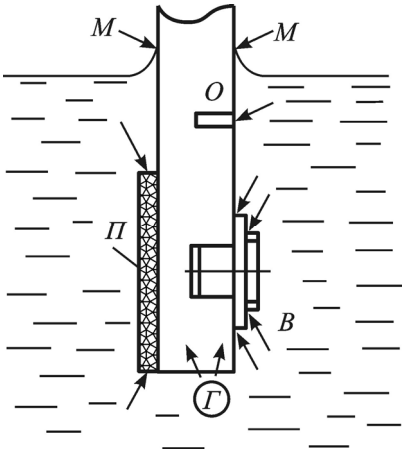


Рис. 8.4. Благоприятные места для развития щелевой коррозии (показаны стрелками): *П* – изолирующее покрытие; *Г* – газовый пузырёк; *О* – узкое отверстие; *В* – резьбовое соединение с шайбами, фланцами, прокладками; *М* – граница соприкосновения раствора с металлическим изделием

Одним из наиболее опасных видов местной коррозии является связанная со структурной неоднородностью *межкристаллитная* коррозия (МКК), которая, не разрушая зерен металла (катод), продвигается вглубь по их менее стойким границам (анод, см. рис. 8.3,*к*). На рис. 8.5 показана межкристаллитная коррозия на сварном шве коррозионно-стойкой стали с 18 % Cr и 8 % Ni, вызываемая выпадением карбида хрома. Окружающие зоны при этом обедняются хромом и становятся анодными по отношению к основному материалу.

Местная коррозия более опасна, чем сплошная, так как может либо значительно снизить прочностные свойства стенок аппарата (резервуара, трубопровода) или оболочки твэла, либо привести к сквозным поражениям и нарушению герметичности.

Сплавы некоторых металлов подвержены *избирательной* коррозии, когда один из компонентов (или структурная составляющая) сплава разрушается, а остальные остаются практически без изменений (см. рис. 8.3,*в*). Так, при контакте латуни с раствором серной кислоты происходит *компонентно-избирательная* коррозия – процесс обесцинкования латуни, приводящий к обеднению сплава цинком и образованию на поверхности губчатого медного осадка. При этом может иметь место локальное (пробковидное) разрушение или равномерное коррозионное расслаивание поверхности (например, трубы), уменьшающее ее прочность и пластичность.

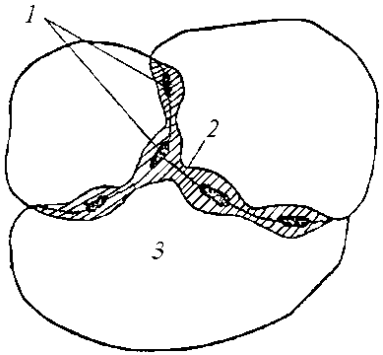


Рис. 8.5. Межкристаллитная коррозия на сварном шве:
1 – выделения карбида хрома;
2 – зона, обеднённая хромом (анод);
3 – зерно аустенитной хромоникелевой стали (катод)

Структурно-избирательная коррозия происходит, например, при погружении стали или чугуна в раствор азотной кислоты, когда разрушается ферритная структура, а цементит остается без изменений, образуя пористый скелет, сохраняющий первоначальную форму изделия.

По *характеру дополнительных воздействий*, которым подвергается металл одновременно с воздействием агрессивной среды, можно выделить такие виды коррозии, как *коррозия под напряжением*. Она характеризуется разрушением металлов (*коррозионное растрескивание*) в зоне действия знакопеременных или растягивающих нагрузок, остаточных деформаций или термических напряжений (рис. 8.3,*м*). Трещины могут быть межкристаллитными или транскристаллитными в зависимости от величины остаточных внутренних или приложенных извне напряжений, характера агрессивной среды, структуры материала, длительности воздействия,

температуры, степени пластической деформации, поведения защитных пленок на материале.

Почти все конструкционные металлические материалы в определенных условиях подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением (КНР).

Одновременное воздействие циклических растягивающих напряжений и коррозионной среды вызывает *коррозионную усталость* – происходит понижение предела выносливости металла (валы гребных винтов, рессоры автомобилей и др.).

Разрушение металла при одновременном воздействии коррозионной среды и сил трения (например, в условиях воздействия на конструкции твердых абразивных частиц при потоке загрязненной механическими примесями воды, или при скольжении соприкасающихся поверхностей) называют *коррозией при трении*, или *эрозионной коррозией*. При колебательном перемещении соприкасающихся металлических поверхностей возникает *фреттинг-коррозия*. Сюда же относится и *кавитационная коррозия* – разрушение поверхности металла или сплава одновременным коррозионным и ударным воздействием агрессивной среды в результате образования и схлопывания пузырьков газа на динамической поверхности раздела металл–жидкость (коррозия лопастей гребных винтов). На поверхности образуется ряд питтингов или небольших, но глубоких трещин.

8.2. Химическая коррозия металлов

8.2.1. Химическая газовая коррозия

Под химической коррозией подразумевают взаимодействие металлической поверхности с окислительным компонентом окружающей среды по механизму химических гетерогенных реакций, т.е. когда атом металла с находящимися в его сфере валентными электронами взаимодействует непосредственно в точке контакта с молекулой окислительного реагента, например кислорода. При этом в результате обмена электронами одновременно происходит переход металла в ионное состояние (окисление металла): $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^{-}$, где z – валентность металла, и восстановление

окислительного компонента коррозионной среды $O_2 + ze^- \rightarrow$ $\rightarrow (z/2)O^{2-}$. Продуктом такого коррозионного процесса (суммарной реакцией) является химическое соединение металла с окислительным компонентом среды $Me + O_2 \rightarrow MeO_{z/2}$.

Химическая коррозия наблюдается при действии на металлы сухих газов (воздуха, продуктов сгорания топлива и др.) и жидких неэлектролитов (нефти, бензина и других органических жидкостей).

Наиболее распространенным и практически важным видом химической коррозии является *газовая*, т.е. *коррозия металлов в газовой среде в отсутствии электропроводящих растворов*. Газовая коррозия имеет место в технологических процессах, особенно в металлургических и химических производствах, при работе металлических конструкций, арматуры нагревательных печей, деталей двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин, сопел космических аппаратов, при термической обработке, горячей деформации металлов и др.

Для большинства процессов основным условием осуществления химической газовой коррозии является отсутствие на поверхности металла пленки воды. Это достигается при соблюдении одного из трех условий:

а) реагирующие газы содержат минимальное количество влаги (не более сотых долей процента);

б) контакт металла и газов осуществляется при высоких температурах, превышающих «точку росы», когда конденсации влаги на поверхности металла не происходит;

в) металл находится в среде неполярных органических соединений.

В технологических процессах часто вводят стадию осушки газов для снижения их коррозионной активности (например, для снижения коррозионной активности хлор осушают серной кислотой до содержания влаги 0,003–0,04 %).

Область существования высокотемпературной газовой коррозии определяется интервалом температур. Нижняя граница соответствует температуре конденсации пара на поверхности металла. Это состояние, называемое «точкой росы», зависит от парциального давления паров воды и для воздуха при атмосферном давлении

оценивается температурой, равной 240–250 °С, а для отходящих газов теплоэлектростанций 90–100 °С.

При температурах, превышающих «точку росы», начинается область химической газовой коррозии. Верхняя граница определяется таким свойством металла, как *жаростойкость*, т.е. способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газов при высоких температурах.

8.2.2. Термодинамика химической газовой коррозии металлов

В природных условиях большинство металлов находится в связанном (ионном) состоянии в виде оксидов или солей. Это состояние для них является термодинамически наиболее устойчивым в отличие от промышленных условий, где они используются в металлическом состоянии как конструкционные материалы. Термодинамическая неустойчивость металлов в различных газовых или жидких неэлектропроводных средах при данных внешних условиях (температуре и парциальном давлении окислителя) является основной причиной химической коррозии металлов. Термодинамическую возможность протекания коррозионного процесса определяют по знаку и величине изменения потенциала Гиббса $\Delta G_т$ химической реакции, по которой происходит окисление определённого металла. Расчет $\Delta G_т$ проводится по уравнению изотермы химической реакции с использованием справочных данных по термодинамическим свойствам веществ в стандартном состоянии.

Для наиболее распространенного процесса газовой коррозии металлов – реакции окисления металла кислородом:

$$m\mathrm{Me}_{(т)} + (mz/4)\mathrm{O}_{2(г)} = \mathrm{Me}_m\mathrm{O}_{mz/2(т)}, \qquad (8.1)$$

протекающей при p, T = const, уравнение изотермы можно представить в виде:

$$\Delta G_т = \mathrm{R}T \cdot 2{,}303 \cdot \lg(1/p_{\mathrm{O}_2}{}^{mz/4}) - \mathrm{R}T \cdot 2{,}303 \cdot \lg(1/p_{\mathrm{O}_2}{}^{mz/4})_{равн} =$$
$$= \mathrm{R}T \cdot 2{,}303 \cdot \lg(1/p_{\mathrm{O}_2}{}^{mz/4}) - \mathrm{R}T \cdot 2{,}303 \cdot \lg K_p =$$
$$= \mathrm{R}T \cdot 2{,}303 \cdot \lg(1/p_{\mathrm{O}_2}{}^{mz/4}) + \Delta G^\circ_т, \qquad (8.2)$$

где p_{O_2} – парциальное давление кислорода, соответствующее исходному состоянию системы, атм; $(p_{O_2})_{равн}$ – парциальное давление кислорода, соответствующее равновесному состоянию системы (давление диссоциации оксида), атм; m – число атомов металла в молекуле оксида; z – валентность металла; $K_р$ – константа химического равновесия; $\Delta G_т^\circ = -RT \cdot 2{,}303 \cdot \lg K_р$ – изменение стандартного изобарно-изотермического.

Термодинамическая возможность протекания реакции окисления металла характеризуется также *давлением диссоциации*, определяемого из реакции, противоположной (8.1). Эта меняющаяся с температурой критическая величина есть давление кислорода, соответствующее при данной температуре равновесию с оксидом и металлом: $p_{O_2} = (p_{O_2})_{равн}$.

Из уравнения (8.2) следует, что самопроизвольное протекание реакции (8.1) возможно ($\Delta G_т < 0$), если при данных условиях $p_{O_2} > (p_{O_2})_{равн}$. Если давление кислорода в данных условиях станет ниже этой равновесной величины, т.е. $p_{O_2} < (p_{O_2})_{равн}$, то оксид диссоциирует на металл и кислород, и окисление невозможно. Температурная зависимость равновесного давления диссоциации определяется из уравнения (8.2):

$$\lg(p_{O_2})_{равн} = 4\,\Delta G_т^\circ / (2{,}303RTmz). \qquad (8.3)$$

Рассмотренные соотношения используют для определения условий по предотвращению газовой коррозии. Например, в металлургии, снижая парциальное давление кислорода в газовой среде, предохраняют металл от окисления при высоких температурах.

Если металл образует несколько оксидов, например FeO, Fe_2O_3 и Fe_3O_4, то все они обладают различными давлениями диссоциации. Наиболее богатый кислородом оксид превращается в оксид с меньшим содержанием кислорода, а не в чистый металл.

В реальных системах, в отличие от стандартных, реагенты могут находиться при высоких или низких давлениях и температурах, отличаться составом и состоянием материалов. Поэтому необходимо учитывать термодинамическую активность (см. п. 5.6.1) компонентов системы. Для газовых участников реакции активность компонента системы в обычных условиях можно считать равной его

парциальному давлению: $a_i = p_i$, где a_i – активность i-го компонента, p_i – либо давление паров над конденсированным веществом, либо парциальное давление газообразного вещества.

Для процесса окисления металла в воздушной атмосфере величину p_{O_2} можно считать постоянной (при атмосферном давлении $p_{O_2} \approx 0{,}2$ атм). Зная давление диссоциации оксида металла и парциальное давление кислорода в газовой смеси, можно определить температурные границы термодинамической вероятности данного процесса. Давление диссоциации оксида растет с повышением температуры. Скорость химической реакции окисления металла также растет с температурой. Таким образом, степень термодинамической возможности окисления металла с ростом температуры падает, а реальная скорость окисления возрастает.

Для золота давление атмосферного кислорода слишком мало для существования устойчивого оксида при комнатной температуре. Для реакции окисления серебра $4Ag + O_2 = 2Ag_2O$ при $T = 300$ К равновесное давление кислорода равно $8{,}4 \cdot 10^{-5}$ атм, при $T = 400$ К – $4{,}9 \cdot 10^{-1}$ атм, а при $T = 500$ К достигает 249 атм. Следовательно, при $T > 400$ К серебро не может окисляться в результате непосредственного взаимодействия с кислородом. В случае окисления железа по реакции $2Fe + O_2 = 2FeO$ давление диссоциации мало. При $T = 600$ К оно равно $5{,}1 \cdot 10^{-42}$ атм, а при 2000 К всего $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ атм, т.е. железо окисляется и при высокой температуре. Это же относится и к меди. Еще активнее в этом отношении алюминий, магний.

Поскольку большинство металлов образуют прочные оксиды, значения давлений диссоциации оксидов обычно очень малы. Их окисление возможно в газовой фазе, содержащей даже небольшие количества кислорода, и тем более в атмосфере воздуха.

Величина изменения стандартного потенциала Гиббса $\Delta G_т^\circ$ химической реакции (например, окисления металлов кислородом или другим окислителем), отнесенным к 1 г-экв. металла, т.е. $\Delta G_т^\circ / mz$ (где m – число атомов металла в молекуле оксида, z – валентность металла), характеризует реакционную способность (*химическое сродство*) металлов к окислителю и термодинамическую устойчивость продуктов химической коррозии металлов. Более отрица-

тельные значения $\Delta G_т^\circ / mz$ указывают на более высокую реакционную способность (химическое сродство) металла и более высокую термодинамическую устойчивость продукта химической коррозии. Химическое сродство зависит не только от природы реагирующих веществ и температуры, но и от их парциальных давлений. Величину $\Delta G_т^\circ$, характеризующую сродство металла к кислороду, можно определить из выражения:

$$\Delta G_т^\circ = -2{,}303 R T \lg K_р, \qquad (8.4)$$

входящего в уравнение (8.2), или из значения давления диссоциации оксида $p_{MeO} = (p_{O_2})_{равн}$ при температуре T по уравнению:

$$\Delta G_т^\circ = 2{,}303 R T\, mz \lg (p_{O_2})_{равн} / 4, \qquad (8.5)$$

вытекающему из зависимости (8.3).

В табл. 8.2 приведены данные по изменению энергии Гиббса для реакций перехода некоторых металлов в ионное состояние при взаимодействии их с кислородом.

Таблица 8.2

Изменение свободной энергии ($\Delta G°$) для реакций окисления металлов при стандартных условиях (25 °С; 0,1 МПа)

Реакция	$\Delta G°_{обр}$, кДж/г-экв	Реакция	$\Delta G°_{обр}$, кДж/г-экв
$K = K^+ + e^-$	–360,9	$Co = Co^{2+} + 2e^-$	–105,5
$Ca = Ca^{2+} + 2e^-$	–356,3	$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	–102,6
$Na = Na^+ + e^-$	–340,3	$Sn = Sn^{2+} + 2e^-$	–91,8
$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$	–307,3	$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$	–90,9
$Al = Al^{3+} + 3e^-$	–239,5	$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	–46,14
$Mn = Mn^{2+} + 2e^-$	–192,2	$Ag = Ag^+ + e^-$	–8,51
$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	–153,6	$Pd = Pd^{2+} + 2e^-$	+16,54
$Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	–150,3	$Ir = Ir^{3+} + 3e^-$	+17,84
$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	–127,3	$Pt = Pt^{2+} + 2e^-$	+36,0
$Cd = Cd^{2+} + 2e^-$	–117,2	$Au = Au^3 + 3e^-$	+65,73

В начале таблицы расположены металлы с наиболее высоким сродством к кислороду (наименьшее значение величины $\Delta G°$): K,

Ca, Na, Mg и другие, встречающиеся в природе в виде руд и солей (в окисленном состоянии). В конце таблицы находятся наиболее коррозионно-устойчивые металлы (Pd, Ir, Pt, Au), встречающиеся в природе в самородном состоянии.

На рис. 8.6 приведены температурные зависимости изменения энергии Гиббса для важнейших реакций окисления. Из него видно, что для большинства металлов с повышением температуры термодинамическая вероятность процесса окисления снижается.

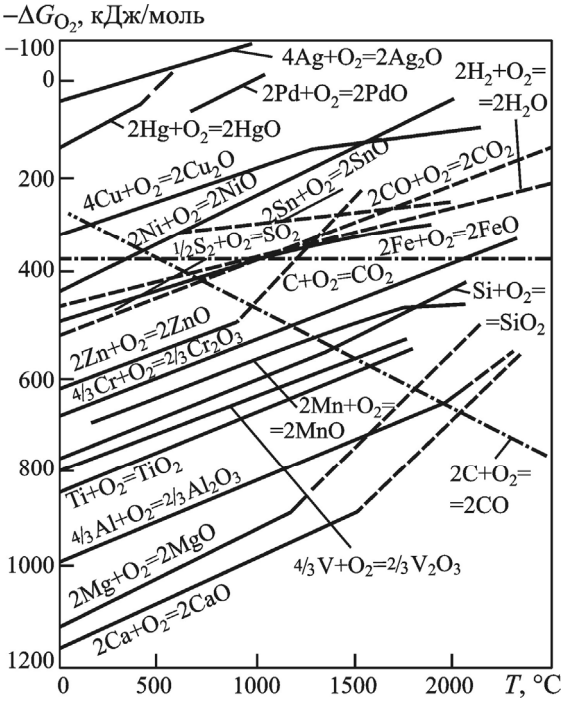


Рис. 8.6. Зависимость ΔG° образования некоторых оксидов от температуры

8.2.3. Пленки на металлах как продукты химической газовой коррозии

В результате химического взаимодействия металла с кислородом воздуха или другими окислителями (Cl, I, CO_2, SO_2 и др.) на его поверхности образуются пленки оксидов или других соедине-

ний, которые могут защищать металл от дальнейшего окисления. Процесс окисления (на примере образования оксидной пленки) твердого металла проходит через ряд последовательных стадий:

- адсорбция молекулярного кислорода на чистой поверхности металла;
- диссоциация молекул кислорода на атомы и их хемосорбция;
- возникновение зародышей оксидов на локальных участках поверхности;
- формирование и рост пленки оксида.

Для изучения процесса окисления необходимо наличие свежеприготовленной металлической поверхности. Такая поверхность, сформированная в условиях высокого вакуума или полученная быстрым изломом, имеет нерегулярную структуру (атомно-шероховатая поверхность) из-за наличия поверхностных дефектов и чужеродных атомов (примесей).

Адсорбция кислорода на чистой металлической поверхности возможна в виде молекул, атомов и ионов: O_2, O_2^-, O_2^{2-}, O^{2-}, O^-, O. Молекулярная форма адсорбции (O_2) при положительных температурах обнаруживается только на металлах, оксиды которых в этих условиях нестабильны (Ag, Hg, Pt, Au). Молекулы кислорода адсорбируются на поверхности металла обратимо. Критерием обратимости является возможность увеличивать или уменьшать степень заполнения поверхности металла адсорбированным кислородом посредством изменения парциального давления его в газовой фазе.

На большинстве технических металлов адсорбция кислорода протекает необратимо с образованием прочных химических соединений. Молекулы адсорбата (кислорода) адсорбируются, прежде всего, в местах с высоким адсорбционным потенциалом, обладающим значительными силами притяжения (границы зерен, точки выхода краевых и винтовых дислокаций, вакансии, междоузлия и др.). Адсорбированные молекулы кислорода по мере заполнения площади поверхности и изменении ее температуры могут диссоциировать на атомы и взаимодействовать с молекулами или атомами адсорбента (металла). В зависимости от характера взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата различают *адсорбцию физическую и химическую* (*хемосорбцию*). Физическая адсорбция наблюдается

при низких температурах, близких к температуре конденсации адсорбата, и является результатом проявления дисперсионных сил и сил электростатического характера, аналогичных ван-дер-ваальсовым силам в реальных газах.

Увеличение концентрации адсорбированных молекул на поверхности уменьшает ее свободную энергию. В процессе адсорбции молекулы или атомы газа обычно утрачивают некоторую степень свободы, что приводит к уменьшению энтропии. Одновременное уменьшение свободной энергии и энтропии предполагает также уменьшение энтальпии ($\Delta H = \Delta G + T\Delta S$), так что адсорбция обычно представляет собой экзотермический процесс. Количество выделяющейся при этом энергии зависит от геометрического положения участка, на котором происходит присоединение адсорбированного атома, а также от типа связи в кристалле.

Дисперсионные силы притяжения проявляются при адсорбции в местах поверхности, где молекула адсорбата (кислорода) близка к наибольшему числу молекул адсорбента (металла). Такими местами являются ямки (или дырки), ступени, изломы ступеней (уступы), вакансии и др. В ионных кристаллах энергия присоединения больше на выступах, вершинах и ребрах, так как эти места наиболее благоприятны для электростатического взаимодействия между полярными частицами или ионами противоположного заряда. Силы отталкивания в этом случае по сравнению, например, с гладкой (атомно-гладкой) поверхностью минимальны. Для кристаллов с ковалентной связью наблюдается обратное соотношение: энергия присоединения минимальна на выступах, вершинах и ребрах кристалла, так как в этих местах минимально число возможных ковалентных связей.

Физическая адсорбция протекает без заметной энергии активации и почти мгновенно, как только молекулы газа соударяются с поверхностью, не сопровождается химическим изменением молекул и может привести не только к образованию мономолекулярного слоя, но и к многослойному осадку частиц, а также к их миграции по поверхности. Теплота физической адсорбции, характеризующая прочность связи адсорбированных частиц с поверхностью металла, составляет 8–25 кДж/моль. В большинстве случаев поверхность твердого металла энергетически неоднородна. Она представляет собой серию элементарных площадок, обладающих раз-

личной теплотой адсорбции. Поэтому по мере заполнения однородной поверхности теплота адсорбции уменьшается.

При повышении температуры физическая адсорбция может переходить в хемосорбцию, если тепловая энергия превышает энергию активации такого процесса. Хемосорбция – результат химического взаимодействия адсорбированных атомов с атомами поверхностного слоя металла. При этом происходит переход электронов от металла к окислителю, что приводит к ионизации частиц и образованию между ними ионной или ковалентной связи. Теплоты хемосорбции значительно больше, чем при физической адсорбции, и изменяются в широких пределах – от 80 кДж/моль для серебра до 800 кДж/моль для вольфрама. Хемосорбция зависит от кристаллографической ориентации дефектов на поверхности металла, а также от чистоты поверхности и химического сродства адсорбированного вещества (окислителя) к адсорбенту (металлу) и его электронам и проходит лишь до тех пор, пока на поверхности не образуется мономолекулярный слой адсорбата (кислорода).

На поверхности адсорбента поверх хемосорбированного монослоя окислителя, особенно при низких температурах, может образоваться несколько слоев окислителя, удерживаемых ван-дер-ваальсовыми силами. Эти слои распределяются по участкам поверхности неравномерно, образуя многослойные участки, закрытые монослоем или совсем свободные от адсорбата (рис. 8.7). Общий процесс перестройки приповерхностного слоя и образования оксида на начальных стадиях взаимодействия металла с кислородом можно представить следующим образом.

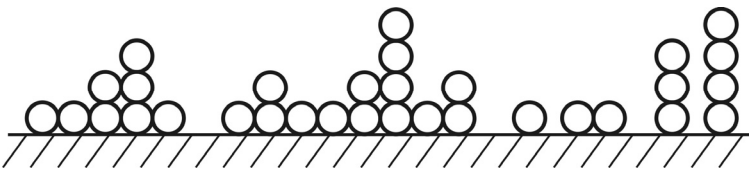


Рис. 8.7. Схема заполнения поверхности атомами при многослойной адсорбции

На начальных стадиях взаимодействия происходит захватывание электрона у металла молекулой кислорода и переход ее в молекулярный ион O_2^- с соответствующим образованием положительного иона металла на поверхности. Между обоими ионами возни-

кает химическая связь. Подобный процесс происходит и с атомами кислорода, появившимися после диссоциации адсорбированных молекул (рис. 8.8). В результате переориентировки заряженных частиц происходит перераспределение зарядов и масс на поверхности металла, что ведет к появлению смешанного слоя, состоящего из симметрично расположенных ионов кислорода и металла, отражающих симметрию металлической подложки и ее кристаллографическую ориентацию.

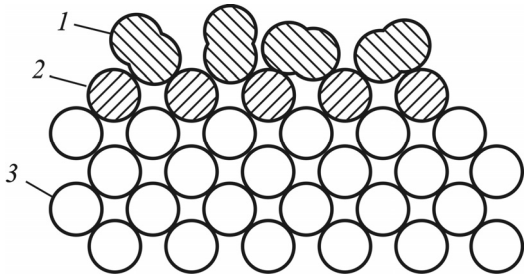


Рис. 8.8. Сосуществование хемосорбированных атомов кислорода с физически адсорбированными на них молекулами O_2 при низкой температуре:
1 – молекулы O_2; *2* – хемосорбированные атомы кислорода;
3 – поверхностные атомы металла

Образовавшийся поверхностный смешанный слой способствует адсорбции новых молекул кислорода и новому перераспределению зарядов и масс (движение наружу катионов, имеющих размеры меньше атомных, а атомов кислорода, имеющих размеры меньше анионных, – на освобождающиеся места с образованием анионов под поверхностью нижележащего слоя металла).

Таким образом, наличие первого кислородного слоя вызывает движение атомов и катионов металла наружу, возникновение второго кислородного слоя – дальнейшее движение металла и т.д. Внешняя часть кислородного слоя адсорбирована обратимо, а внутренняя, обогащенная катионами металла, подвержена химическому взаимодействию. Внешняя часть слоя заряжена отрицательно, а пограничный с металлом слой – положительно (рис. 8.9).

В смешанном слое взаимное расположение атомов и ионов металла и кислорода становится таким, что образуется двумерная кристаллическая решетка продукта химического взаимодействия. Для каждого типа кристаллической плоскости наблюдается наибо-

лее вероятная конфигурация адсорбционного слоя, соответствующая требованиям геометрической природы и количеству связей, реализуемых между металлом и окислителем. Переход от хемосорбированного слоя кислорода к оксиду происходит быстрее, если существует кристаллохимическое соответствие между решетками металла и оксида, и расстояния между ионами металла в оксиде и в решетке металла близки. Переход хемосорбированного слоя кислорода в кристаллический оксид объясняется влиянием второго внешнего монослоя на изменение результирующей энергии Гиббса, вследствие чего двумерная структура оксида становится более устойчивой, чем монослой.

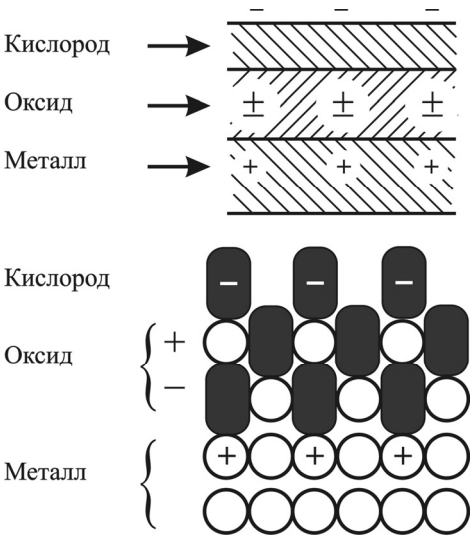


Рис. 8.9. Схема формирования оксидной пленки на начальных стадиях взаимодействия металла с адсорбированным кислородом

Итак, при химическом взаимодействии окислительный компонент среды, отнимая у металла валентные электроны, одновременно вступает с ним в химическое соединение – продукт коррозии, который образует на поверхности корродирующего металла *пленку*.

Дальнейшее формирование оксидной пленки идет через *образование зародышей* (рис. 8.10). Дислокации, поверхностные дефекты, примеси служат местами образования зародыша, где двумерная структура адсорбированного кислорода и металла переходит в трехмерную с правильным чередованием атомов металла и кислорода. После образования хаотично размещающихся зародышей оксида окисление идет путем роста отдельных кристаллитов до тех пор, пока поверхность полностью не покроется оксидным слоем.

Кристаллиты отличаются друг от друга как по скорости, так и по фазам роста. Вследствие этого, а также из-за тангенциальных усилий, границы образующихся кристаллитов кристаллохимически не согласованы между собой (рис. 8.11).

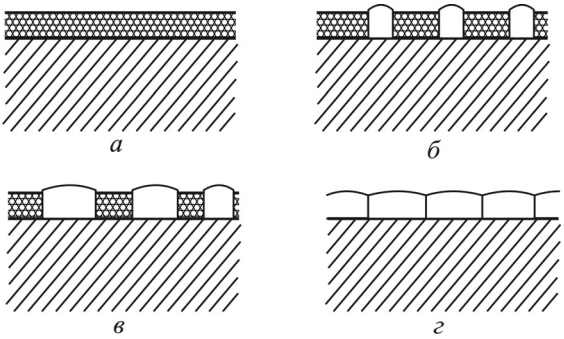


Рис. 8.10. Схема образования и разрастания зародышей оксида на металле: *а* – первичная мелкокристаллическая пленка оксида; *б* – появление эпитаксических зародышей; *в* – рост зародышей вдоль поверхности металла; *г* – сплошная компактная плёнка оксида

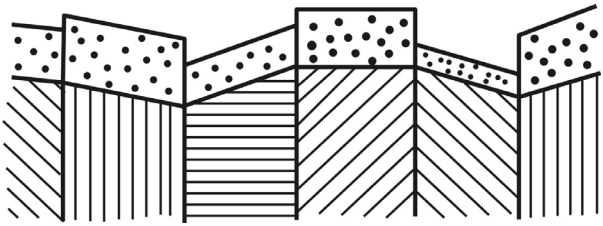


Рис. 8.11. Схематическое изображение роста оксидной плёнки на поликристалле

В решетке оксида возникает большое число дефектных мест, что создает возможность дальнейшей диффузии компонентов, а следовательно, выхода частиц металла в поверхностный слой с последующей адсорбцией кислорода. По мере образования поверхностного слоя оксида число дефектных мест в нем постепенно уменьшается, перемещение частиц замедляется, что приводит к торможению скорости окисления.

8.2.4. Состав и структура оксидов. Эпитаксия

Состав и структура образующихся оксидов определяются термодинамикой системы металл–окислитель, а также структурой подложки (поверхности). П.Д. Данков разработал *принцип ориентационного и размерного соответствия* структур сопрягающихся фаз. В соответствии с этим принципом кристаллическая решетка оксидной фазы во избежание возникновения напряжений, приводящих к упругой деформации решеток, сопрягается с решеткой подложки такой кристаллографической плоскостью, в которой геометрическое расположение атомов наиболее подобно расположению атомов подложки (рис. 8.12). По этой же причине при окислении могут образовываться фазы, неустойчивые в обычных условиях.

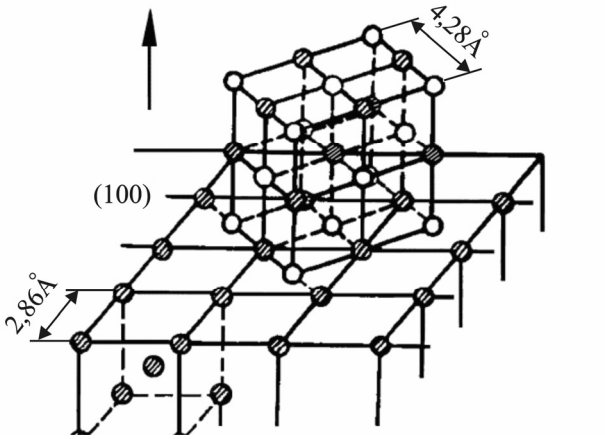


Рис. 8.12. Схема взаимной ориентации α-Fe и FeO для случая, когда исходной поверхностью металла является плоскость (100). Ионы железа обозначены заштрихованными кружочками одного размера. Стрелкой указано направление роста кристаллов FeO

Ориентированное формирование слоя одного вещества на поверхности другого (подложки) носит название *эпитаксия* (с греч. «близкий по структуре», «продолжающий структуру»).

Эпитаксия наблюдается при формировании на поверхности твердого тела оксидных пленок или других осадков, полученных в результате химической реакции, кристаллизацией из растворов или газовой фазы. Новая фаза вырастает на подслое, во многих случаях

наследуя его кристаллографическую структуру. Для реализации эпитаксии необходимо:

1) существование в обеих решетках одной или нескольких плоских ячеек, близких по форме и размерам;

2) достаточно малая скорость реакции, чтобы образующееся соединение имело возможность ориентироваться в соответствии с подложкой.

Интерес к эпитаксиальному росту пленок возникает вследствие того, что такие пленки наиболее прочно связаны с подложкой и являются хорошими барьерами на пути диффузии окислителя к металлу, т.е. лучшими защитниками от коррозии.

Структурно-геометрическое соответствие, сопряжение данной пары веществ при эпитаксии зависит от температуры процесса, степени пересыщения (переохлаждения) кристаллизующегося (осаждаемого) вещества в среде, совершенства подложки, чистоты ее поверхности и других условий кристаллизации. Для разных веществ и условий существует так называемая эпитаксиальная температура, ниже которой нарастает только неориентированный слой (пленка).

Виды эпитаксии. Различают *гетероэпитаксию*, когда вещества подложки и нарастающего слоя различны, и *гомоэпитаксию* (*автоэпитаксию*), если одинаковы. Подложку обычно подвергают механической, химической или радиационной обработке для создания на ее поверхности определенного рельефа. В результате при гомоэпитаксии получают кристаллы с направленно-измененным рельефом поверхности. Гомоэпитаксия в присутствии примесей позволяет получать кристаллы с легированным поверхностным слоем. При гетероэпитаксии центры кристаллизации формируются вблизи поверхностных дефектов подложки (ступеней, выходов дислокаций и др.) и ориентируются так, чтобы решетки нарастающего кристалла и подложки находились в максимальном соответствии с принципом П.Д. Данкова. В результате центры кристаллизации преимущественно растут либо в тангенциальном направлении, образуя сплошную пленку, либо в направлении нормали к поверхности подложки. Гетероэпитаксия осуществима для элементов, не склонных к химическому взаимодействию.

Процесс образования и ориентированного наращивания слоя за счет химического взаимодействия вещества подложки с наноси-

мым веществом называется *хемоэпитаксией*. Ориентированный рост кристалла внутри объема другого называется *эндоэпитаксией*.

Ориентация кристалла образующегося соединения или осадка другого металла может сопровождаться изменением характера решетки, т.е. образуется *псевдоморфный слой*, являющийся кристаллографическим продолжением решетки кристалла подложки. С ростом толщины упруго-напряженного псевдоморфного слоя запасенная в нем энергия растет, и при толщинах более критической (для Au на Ag это 60 нм) нарастает слой с собственной структурой. Эпитаксия на аморфной подложке, на которой создан кристаллографически симметричный микрорельеф, носит название *графоэпитаксия*.

Скорость роста и толщина оксидных пленок, образованных на разных зернах подложки, сильно зависят от ориентации этих зерен, т.е. имеет место анизотропия процесса эпитаксии. Быстрее растут пленки на плоскостях с большей поверхностной энергией. Например, небольшая величина поверхностной энергии грани (111) (большая часть энергии приходится на внутреннюю связь с соседними атомами и небольшая часть – на внешнюю связь) затрудняет зародышеобразование и снижает скорость роста толщины пленки по сравнению с гранями (100) и (110), где скорость роста намного выше. Подчеркнем еще раз, что эпитаксия играет значительную роль при формировании прочных защитных оксидных пленок на металлических поверхностях.

Образующиеся оксиды металлов, так же как и сульфиды, фосфиды и другие подобные соединения, имеют преимущественно ионную связь. Оксид металла состоит из положительно заряженных ионов металла Me^{+} и имеющих значительно большие размеры отрицательно заряженных ионов кислорода O^{2-}. Общая сумма всех отрицательных зарядов равна общей сумме всех положительных зарядов, что обеспечивает электрическую нейтральность оксиду. Каждый оксид имеет свою кристаллографическую структуру, в которой ионы металла и кислорода принимаются существующими в двух отдельных, но взаимно проникающих одна в другую решетках, называемых подрешетками[1].

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 1.4.2.

Обычно оксиды состоят из зерен способных к рекристаллизации и росту; оксид может подвергаться пластической деформации, особенно при высоких температурах. Вдоль границ зерен в оксидах скорость диффузии выше, чем внутри зерен.

8.2.5. Толщина и защитные свойства пленок

По толщине образующиеся на поверхности металла пленки классифицируют на:

- *тонкие* (невидимые) толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм;
- *средние* (видимые благодаря интерференционному окрашиванию как цвета побежалости), имеющие толщину от 40 до 500 нм;
- *толстые* (видимые) толщиной более 500 нм.

Таблица 8.3

Толщина пленок на железе

Условия получения		Толщина пленки, нм	Классификация
Выдержка несколько дней в сухом воздухе при комнатной температуре		1,5–2,0	Тонкие пленки
Нагревание на воздухе при 400 °С			Пленки средней толщины
Время нагрева, мин	Цвет пленки		
1,0	Желтый	46	
1,5	Оранжевый	52	
2,0	Красный	58	
2,5	Фиолетовый	68	
3,0	Синий	72	
Нагревание на воздухе в течение 7 сут при 900 °С		≅ 600	Толстые пленки

Толщина образуемых пленок во многом определяется условиями окисления. В табл. 8.3 представлены данные значений толщины пленок и оксидных слоев на железе в зависимости от условий их образования. В табл. 8.4 приведены сравнительные данные по толщине оксидных пленок, полученных на некоторых металлах в сухом воздухе.

Защитные свойства оксидных пленок существенно зависят от их толщины. С ростом толщины пленок вследствие различия свойств металла и пленки снижаются ее релаксационные способности, и происходит отслоение пленок.

Таблица 8.4

Толщина оксидных пленок на металлах

Металл, атмосфера	Толщина пленки, нм
Цинк в сухом воздухе	0,5–0,6
Медь в сухом воздухе	1
Ртуть в сухом воздухе	1,5–2
Коррозионностойкая сталь в сухом воздухе	1–2
Коррозионностойкая сталь в воздухе с озоном	2–3
Железо в сухом воздухе	1,5–2,5
Железо во влажном воздухе с озоном	3,5–4
Алюминий в сухом воздухе	10–15

Жаростойкость металлов и сплавов в значительной степени зависит от свойств образующихся пленок. Чтобы оксидная пленка обладала защитными свойствами, она должна удовлетворять следующим требованиям: быть сплошной, беспористой; иметь хорошее сцепление с поверхностью металла; иметь достаточную прочность и эластичность; иметь близкий с металлом коэффициент термического расширения; быть химически инертной по отношению к окружающей среде.

Критерием сплошности такой пленки является условие Пиллинга и Бедворса, в соответствии с которым *молекулярный объем химического соединения металла и окислителя* (*оксида*)*, возникающего на металлической поверхности,* $V_{ок}$ *должен быть больше объема металла* V_{Me}*, израсходованного на образование молекулы соединения*. В противном случае образующегося соединения будет недостаточно, чтобы покрыть сплошным слоем всю поверхность металла, и пленка продукта коррозии будет рыхлой, пористой.

Итак, если $V_{ок}/V_{Me} < 1$, то пленка – рыхлая, если $V_{ок}/V_{Me} \geq 1$, то пленка может быть сплошной. При окислении 1 грамм-атома металла его объем $V_{Me} = A_{Me}/\rho_{Me}$, где A_{Me} – атомная масса металла; ρ_{Me} – плотность металла. Объем полученного оксида будет равен

$V_{ок} = M_{ок}/(m\rho_{ок})$, где $M_{ок}$ – молекулярная масса оксида; m – число атомов металла в молекуле оксида; $\rho_{ок}$ – плотность оксида. Отношение объемов можно рассчитать по формуле:

$$V_{ок}/V_{Me} = M_{ок}\,\rho_{Me}/(mA_{Me}\rho_{ок}). \quad (8.6)$$

В табл. 8.5 приведены значения отношения $V_{ок}/V_{Me}$ для некоторых металлов. К металлам, не удовлетворяющим условию сплошности при окислении их кислородом, относятся Mg и все щелочные и щелочноземельные металлы (за исключением Be), но тонкая оксидная пленка на них может быть защитной.

Таблица 8.5

Отношение объемов оксида и исходного металла

Металл	Оксид	$V_{ок}/V_{Me}$	Металл	Оксид	$V_{ок}/V_{Me}$
Li	Li_2O	0,57	Sn	SnO_2	1,33
Na	Na_2O	0,59	Pb	PbO	1,15
K	K_2O	0,48	Nb	NbO	1,57
Mg	MgO	0,79	Nb	Nb_2O_5	2,81
Ca	CaO	0,63	Ta	Ta_2O_5	2,32
Sr	SrO	0,66	Cr	Cr_2O_3	2,02
Ba	BaO	0,73	Mo	MoO_2	2,18
Cu	Cu_2O	1,67	Mo	MoO_3	3,45
Cu	CuO	1,74	W	WO_2	1,86
Ag	Ag_2O	1,58	W	WO_3	3,36
Be	BeO	1,67	Fe	FeO	1,77
Zn	ZnO	1,58	Fe	Fe_3O_4	2,09
Cd	CdO	1,27	Fe	Fe_2O_3	2,14
U	UO_2	1,96	Co	CoO	1,75
U	U_3O_8	3,12	Co	Co_3O_4	2,00
Al	Al_2O_3	1,31	Co	Co_2O_3	2,42
Ti	TiO_2	1,76	Ni	NiO	1,52
Zr	ZrO_2	1,60	Pt	PtO	1,56

Сплошность пленки является необходимым, но недостаточным условием для проявления защитных свойств. Поскольку оксидные пленки обычно хрупки, малопластичны и имеют низкие релаксационные способности, то в реальных условиях в них могут возник-

нуть внутренние растягивающие или сжимающие напряжения. Растягивающие напряжения (при $V_{ок}/V_{Me} < 1$) способствуют образованию трещин, приводящих к разрушению пленки. Внутренние сжимающие напряжения (при $V_{ок}/V_{Me} >> 1$) приводят к вспучиванию, растрескиванию и отслаиванию пленки, частично или полностью нарушая ее сплошность, что значительно снижает ее защитные свойства (например, у пленок U_3O_8, WO_3, MoO_3). Считают, что достаточно хорошими защитными свойствами могут обладать лишь пленки, удовлетворяющие условию:

$$2{,}5 > V_{ок}/V_{Me} > 1. \qquad (8.7)$$

Могут быть и другие причины разрушения образовавшейся пленки, включая летучесть образовавшегося оксида и изменение его кристаллической структуры. Немаловажным условием формирования защитных оксидных пленок является и необходимость ориентационного соответствия образующейся пленки металлу, сущность которого сводится к требованию максимального сходства кристаллической решетки металла и образующегося оксида при минимальном смещении атомов. Защитная пленка должна иметь некоторую оптимальную толщину, чтобы в достаточной степени тормозить встречную диффузию атомов окислителя и ионов металла.

На рис. 8.13 показаны типичные разрушения оксидных пленок в процессе их роста. Пузырьки под пленкой (рис. 8.13,*а*) образуются в тех случаях, когда прочность пленки на разрыв велика, а адгезия к поверхности металла мала. При недостаточной прочности пленки появляются пузырьки с разрывом (рис. 8.13,*б*), что делает пленку газопроницаемой, незащитной, а под пузырьком образуется новая оксидная пленка. В некоторых случаях в пленке возникают газонепроницаемые микропузыри (рис. 8.13,*в*), которые препятствуют диффузии ионов металла и тормозят процесс окисления, контролируемый этой диффузией.

Разрушение пленки отслаиванием (рис. 8.13,*г*) на неровностях поверхности металла приводит к ускорению окисления металла. Растрескивание при сдвиге (рис. 8.13,*д*) характерно для пленок, обладающих большой адгезией к металлу и сравнительно малой прочностью.

Растрескивание на углах (рис. 8.13,*е*) и крутых изгибах поверхности приводит к более быстрому окислению острых выступов и часто служит началом разрушения оксидной пленки с отслаиванием.

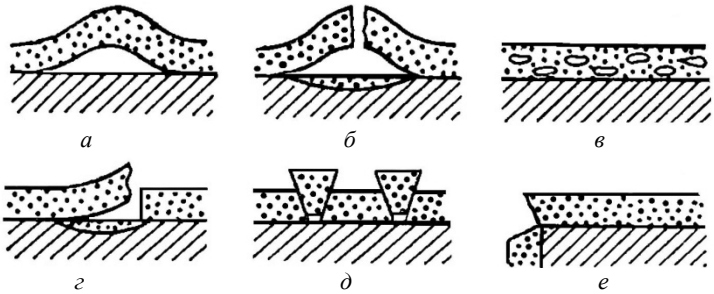


Рис. 8.13. Типы разрушения оксидных плёнок при росте:
а – пузырек без разрыва плёнки; *б* – пузырек с разрывом; *в* – газонепроницаемые микропузырьки; *г* – отслаивание; *д* – растрескивание при сдвиге; *е* – растрескивание на углах

8.2.6. Кинетика химической газовой коррозии металлов

Скорость процесса газовой коррозии обычно выражают через скорость роста толщины оксидной пленки:

$$v = \mathrm{d}h/\mathrm{d}t, \qquad (8.8)$$

где v – скорость процесса, выражаемая в мм/год (глубинный показатель), или в г/(м$^2 \cdot$ ч) (массовый показатель); h – толщина оксидной пленки; t – время. Скорость процесса зависит от ряда факторов: природы металла (состав сплава), характера и состава газовой среды и ее температуры, от защитных свойств образующихся продуктов коррозии, времени контакта металла с газовой средой и др.

Очень часто при газовой коррозии на поверхности металла возникает пористая оксидная пленка. Ее формирование проходит через ряд последовательно протекающих стадий, основными из которых являются:

- транспортировка окислителя к поверхности раздела фаз;
- адсорбция окислителя на поверхности металла;
- химическое взаимодействие окислителя с металлом;

- отвод (десорбция, возгонка) продуктов коррозии.

Так как окисляющий компонент газа свободно проникает через поры в пленке к поверхности металла, то наиболее медленной (лимитирующей) стадией процесса является химическое взаимодействие кислорода с металлом (рис. 8.14).

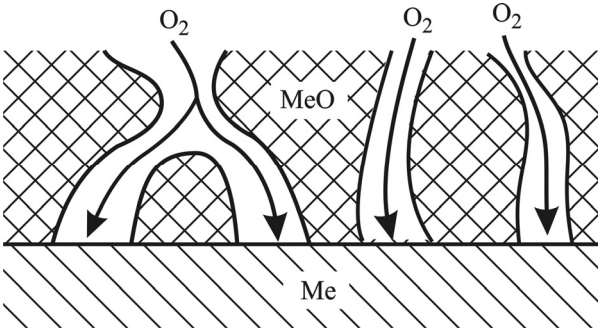


Рис. 8.14. Схема процесса проникновения O_2 через пористую оксидную плёнку на поверхности металла

Скорость роста в этом случае является величиной постоянной:

$$\mathrm{d}h/\mathrm{d}t = k, \tag{8.9}$$

где k – константа скорости химической реакции для данной концентрации окислителя. Толщина пленки здесь прямо пропорциональна времени окисления:

$$h = kt + A_h, \tag{8.10}$$

где A_h – постоянная интегрирования, численно равная начальной толщине пленки. При значении A_h близком к нулю (на начальной стадии окисления) уравнение (8.10) примет вид:

$$h = kt. \tag{8.11}$$

Таким образом, рост пористой (незащитной) пленки, контролируемый скоростью химической реакции окисления, протекает по линейному закону. Линейный закон наблюдается при высокотемпературном окислении на воздухе щелочных и щелочноземельных металлов, а также металлов, оксиды которых возгоняются при высоких температурах (например, оксиды вольфрама, молибдена, магния).

Если на поверхности металла образуется сплошная защитная пленка, то процесс коррозии со временем будет замедляться. В этом случае на скорость коррозии влияет диффузия компонентов (окислителя и металла) через слой пленки. Диффузионный характер процесса проявляется тем резче, чем толще пленка и чем она качественнее. Чем выше защитные свойства пленки, тем меньше скорость ее роста, которая будет обратно пропорциональна ее толщине, т.е. $\mathrm{d}h/\mathrm{d}t = k/h$. Интегрируя данное уравнение, получим параболическую зависимость для толщины пленки:

$$h^2 = kt + \text{const}. \qquad (8.12)$$

Из уравнения (8.12) следует, что скорость роста пленки пропорциональна $\sqrt{t}$, что является признаком вклада диффузии в процесс коррозии и что скорость коррозии уменьшается во времени. Параболический закон роста оксидной пленки наблюдается при окислении циркония, вольфрама, меди, железа, никеля, кобальта, марганца, титана и других металлов.

Если рост толщины пленки происходит медленнее, чем это должно следовать из диффузионного механизма процесса окисления, то в таких случаях скорость коррозии описывается логарифмическим законом:

$$h = \lg(kt), \qquad (8.13)$$

где k – некоторая константа.

Затухание процесса коррозии объясняют уплотнением пленки или появлением дефектов (например, формированием полостей в результате слияния вакансий), которые тормозят диффузию. По логарифмическому закону окисляются Si, Al, Cr, а также медь при температурах ниже 100 °C, тантал до 150 °C, цинк до 300 °C.

Рост толщины оксидных пленок многих металлов (Fe, Al, Ti, Cu, Mg, Zn, Ta, Mo, W и др.) в зависимости от внешних условий (температуры, состава газа, времени контакта) проходит по разным законам. Для описания роста толщины пленки при низких температурах и для тонких пленок применяются зависимости: логарифмическая $h = k_1 \lg t$, обратная логарифмическая $1/h = k_2 - k_3 \lg t$ и асимптотическая $h = k_4(1 - \exp(-k_5 t))$, в которых $k_1 - k_5$ – константы, зависящие от коэффициента диффузии, давления кислорода и температуры.

Более толстые пленки, называемые окалинами, обычно появляются при высоких температурах и растут в соответствии с зависимостями: параболической $h^2 = k_6 t$, линейной $h = k_7 t$, степенной $h^n = k_8 t$, где $n > 2$, а k_6, k_7, k_8 – константы скорости реакций окисления. Иногда могут быть и промежуточные зависимости, например паралинейная (параболическая, переходящая в линейную), (рис. 8.15).

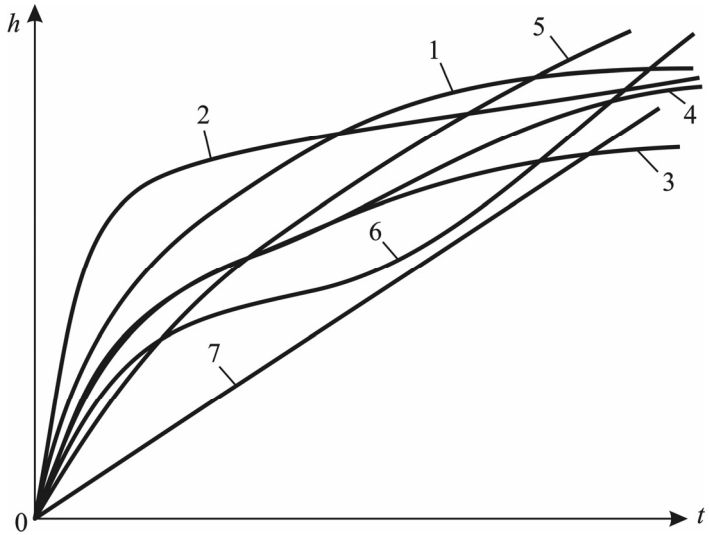


Рис. 8.15. Типичные кривые законов роста плёнок на металлах:
1 – логарифмического; 2 – обратнологарифмического; 3 – кубического;
4 – параболического; 5 – сложно-параболического; 6 – паралинейного;
7 – линейного

8.2.7. Механизм химической газовой коррозии

Ионно-электронная теория окисления Вагнера для толстых защитных пленок. Все теоретические работы в области низкотемпературного окисления основаны на развитии идей Вагнера о механизме высокотемпературного окисления металлов. В соответствии с ионно-электронной теорией Вагнера процесс роста пленки можно представить как результат работы своеобразного гальванического элемента, у которого поверхность металла на границе с пленкой является анодом (поставляет катионы и электроны), а поверхность пленки на границе с окислителем – катодом, на котором

атомы кислорода принимают электроны. Оксидная пленка, имея смешанную ионно-электронную проводимость, работает одновременно как внутренняя и внешняя цепь замкнутой ячейки.

Кристаллическая решетка оксидов с ионной связью вследствие теплового движения ионов обычно имеет неоднородности в микрообъемах вещества, т.е. дефекты в виде вакантных узлов и ионов в междоузлиях. Такие оксиды в зависимости от внешних физико-химических факторов и от способа получения соединения (температуры процесса, скорости нагрева и охлаждения и других условий) могут иметь избыток или недостаток взаимодействующих элементов по сравнению со стехиометрической формулой и обладать как ионной, так и электронной проводимостью. Обычно их относят к классу полупроводников.

Оксиды металлов, как и многие кристаллические неорганические соединения, имеют более или менее широкую область гомогенности, т.е. могут значительно отличаться по составу от стехиометрического соотношения компонентов. Области гомогенности могут лежать по обе стороны от стехиометрического состава (двусторонние фазы переменного состава) или находиться с одной стороны от стехиометрического состава (односторонние фазы переменного состава). Примером двусторонней фазы является закись титана, состав которой может изменяться в пределах от $TiO_{0,6}$ до $TiO_{1,3}$. К односторонним фазам переменного состава относятся, например, оксиды $Nb_2O_{5-\delta}$ и $TiO_{2-\delta}$, характеризующиеся дефицитом кислорода (анионов), и оксид железа $Fe_{1-\delta}O$, у которого наблюдается недостаток металла (катионов).

Рост толщины образовавшейся оксидной пленки, или скорость химической газовой коррозии, определяется скоростью диффузии металла и окислителя, прямо пропорциональной концентрации дефектов, по которым перемещаются ионы металла и кислорода. Чем большее отклонение от стехиометрического состава обнаруживает данное соединение, образующее окалину, тем хуже защитные свойства этой окалины. Так, вюстит, составляющий основную часть оксидной пленки на железе при высоких температурах, обнаруживает сильное отклонение от стехиометрического состава: $Fe_{0,88}O$ составляет 0,12 молей атомов железа на моль FeO. Ускорение процесса коррозии этого металла при высоких температурах можно объяснить значительной концентрацией катионных вакан-

сий в кристаллической решетке вюститной фазы, что способствует быстрой диффузии катионов железа в направлении к внешней поверхности окалины.

Оксид никеля имеет во много раз меньшее отклонение от стехиометрического состава ($Ni_{0,9999}O$), в связи с чем скорость окисления этого металла значительно ниже, чем железа при тех же условиях. Сульфиды металлов, как правило, отличаются большим отклонением от стехиометрического состава, чем оксиды, с чем связана большая скорость серной коррозии в сравнении с оксидной.

Необходимо заметить, что, кроме концентрации дефектов (C_d) в окалине, решающим фактором в отношении массопереноса является подвижность этих дефектов (D_d), так как коэффициенты диффузии – произведения этих двух величин $D = C_d \cdot D_d$.

Немаловажную роль в процессе окисления играет и взаимодействие дефектов решетки между собой, вызывающее образование дефектных комплексов, кластеров и сверхструктур. Эти явления вызывают существенные изменения в форме структуры дефектов, особенно в случаях соединений с большой концентрацией дефектов решетки, как, например, $Fe_{1-\delta}O$, $WO_{3-\delta}$, $TiO_{2-\delta}$, что существенно снижает скорость диффузии ионов металла и окислителя.

Диффузионный[1] массоперенос или направленное перемещение ионов в окалине осуществляется по одному из двух возможных механизмов: 1) межузельному и 2) вакансионному.

Первый механизм реализуется при образовании оксидов, ионы металлов которых имеют небольшие размеры по сравнению с параметрами решетки (ZnO, CdO, BeO, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, ZrO_2, Nb_2O_5, MoO_3 и др.). Эти оксиды имеют избыток ионов металла по сравнению со стехиометрическим составом и относятся к полупроводникам *n*-типа, их электропроводность увеличивается при нагреве в восстановительной атмосфере.

Второй механизм более вероятен в том случае, когда возможно образование оксидов с пустыми узлами в кристаллической решетке (Cu_2O, FeO, NiO, WO_2, Cr_2O_3 и др.). Эти оксиды имеют избыток ионов кислорода по сравнению со стехиометрическим составом и относятся к полупроводникам *p*-типа, их электропроводность увеличивается при нагреве в окислительной атмосфере.

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П. 3.4.2.

Диффузия катионов в защитной пленке для соблюдения электронейтральности сопровождается одновременным перемещением в том же направлении эквивалентного числа электронов в междоузлиях при первом механизме и по «электронным дыркам» (катионам с более высокой валентностью) при втором механизме.

Низшие оксиды тугоплавких переходных металлов (TiO, VO и др.), относящиеся к соединениям, имеющим двусторонние фазы переменного состава, относят к полупроводникам *амфотерного* типа.

Из-за ограниченной возможности перемещения ионов в кристаллической решетке ионная проводимость в оксидах невелика, а электронная проводимость обычно намного превосходит ионную и растет при увеличении температуры.

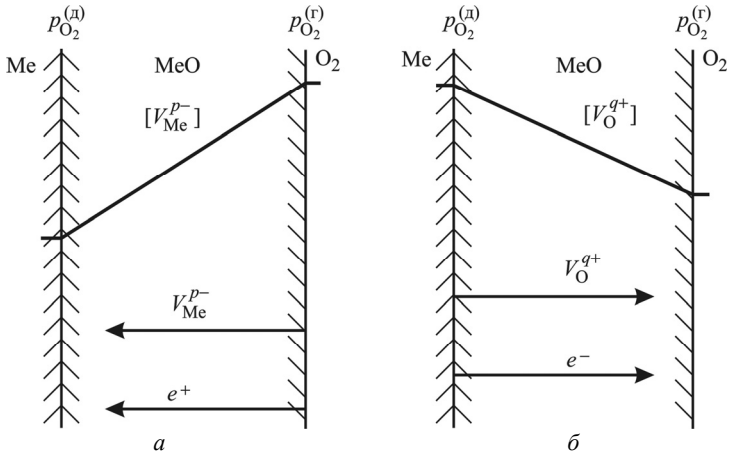
Так как контролирующим фактором скорости газовой коррозии является диффузия реагирующих частиц через кристаллическую решетку оксида, считается, что реакция на границах фаз протекает быстро и устанавливается термодинамическое равновесие между оксидом и газообразным кислородом на поверхности раздела оксид–кислород и между металлом и оксидом на фазовой границе между ними.

Движущей силой реакции является уменьшение свободной энергии при образовании оксида. В оксидной пленке возникают градиенты концентрации компонентов. На границе раздела оксид–газ (MeO/O_2) парциальное давление кислорода равно давлению кислорода в газовой фазе $p_{O2}^{(г)}$, а на границе металл–оксид (Me/MeO) оно равно равновесному давлению диссоциации оксида (упругости диссоциации) в контакте с металлом $p_{O2}^{(д)}$. На границе Me/MeO концентрация катионов максимальна и катионы диффундируют через слой оксида к границе MeO/O_2, где реагируют с кислородом (O^{2-}). Так как $p_{O2}^{(г)} > p_{O2}^{(д)}$, то на границе MeO/O_2 непрерывно образуются катионные вакансии. На границе Me/MeO концентрация анионов O^{2-} мала и при образовании оксида в нем образуются анионные вакансии.

Итак, концентрация O^{2-} и катионных вакансий максимальна на границе MeO/O_2 и минимальна на границе Me/MeO. Концентрация катионов и анионных вакансий максимальна на границе Me/MeO и минимальна на границе MeO/O_2.

Вследствие градиента концентрации от границы Me/MeO к границе MeO/O_2 идет диффузия катионов и анионных вакансий, а от границы MeO/O_2 к Me/MeO – анионов (O^{2-}) и катионных вакансий. Электроны за счет туннельного эффекта мигрируют от границы Me/MeO к границе MeO/O_2 (рис. 8.16). Отсюда следует, что рост толщины оксидной пленки обязан направленному перемещению через оксид не нейтральных атомов, а эквивалентных количеств положительных и отрицательных носителей тока – катионов, анионов, электронов и вакансий.

Перенос заряженных частиц происходит под действием, с одной стороны, градиента концентрации компонентов (химического потенциала), возникающего из-за изменения состава оксида по мере удаления от границы раздела «металл–оксид» и приближения к границе раздела «оксид–газ»; с другой стороны, под влиянием градиента электрического потенциала, возникающего из-за различной концентрации зарядов на границах раздела. Подвижности и коэффициенты диффузии катионов, анионов, их вакансий и электронов не одинаковы. Это приводит к разделению зарядов в растущей оксидной пленке. Результирующий пространственный заряд создает в оксидной пленке электрическое поле, противодействующее дальнейшему разделению зарядов. Этим достигается стационарное состояние, при котором через окалину никакой результирующий электрический ток не течет.



а *б*

Рис. 8.16. Схемы градиентов концентраций вакансий ионов металла (*а*) и кислорода (*б*) и процессов переноса в оксидных плёнках

Итак, скорость химической газовой коррозии, а, следовательно, и рост толщины пленки, объясняется *диффузией* компонентов, обусловленной химическим потенциалом, и *миграцией* ионов и электронов, обусловленной электрическим потенциалом, т.е. ионной и электронной проводимостью оксида.

При достаточно толстых слоях оксида (>1 мкм) градиент электрического потенциала невелик, и перенос вещества обязан только градиенту концентрации (химическому потенциалу). В этом случае рост толщины слоя идет, согласно теории Вагнера, по параболическому закону. Скорость перемещения ионов металла и кислорода навстречу друг другу определяет местоположение зоны роста оксидной пленки.

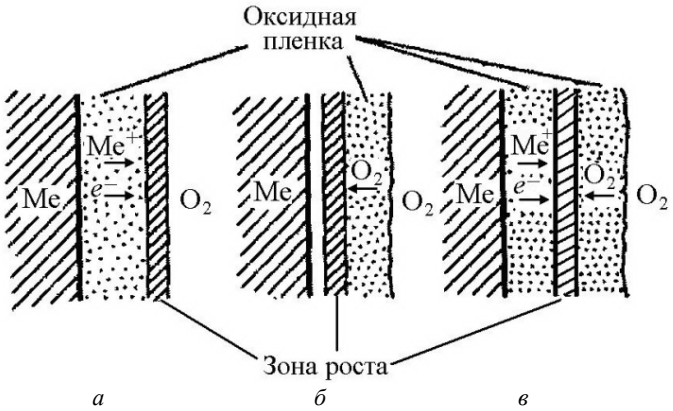


Рис. 8.17. Схемы расположения зоны роста плёнки при окислении металла по Вагнеру:
а – зона роста на внешней поверхности плёнки; *б* – зона роста на границе между плёнкой и металлом; *в* – зона роста внутри плёнки

Так как радиусы ионов металла (катионов) меньше радиуса ионов кислорода O^{2-} (анионов) (см. табл. 8.6), то ионы металлов более подвижны при диффузии или миграции, что обеспечивает преимущественный рост пленки на внешней поверхности или вблизи внешней границы (рис. 8.17,*а*). Во многих случаях скорости встречного движения частиц соизмеримы, и тогда зона роста находится внутри пленки (рис. 8.17,*в*).

Таблица 8.6

Атомные и ионные радиусы (по Паулингу)

Элемент	Символ Атома	Атомный радиус, Å	Ион	Ионный радиус, Å
Водород	H	0,30	H^+	1,27
Алюминий	Al	1,43	Al^{3+}	0,50
Магний	Mg	1,62	Mg^{2+}	0,65
Калий	K	2,23	K^+	1,33
Кальций	Ca	1,97	Ca^{2+}	0,99
Титан	Ti	1,49	Ti^{3+}	0,69
Хром	Cr	1,30	Cr^{3+} Cr^{6+}	0,65 0,52
Железо	Fe	1,26	Fe^{2+} Fe^{3+}	0,75 0,67
Кобальт	Co	1,25	Co^{2+}	0,82
Никель	Ni	1,25	Ni^{2+}	0,78
Медь	Cu	1,28	Cu^+	0,96
Цинк	Zn	1,31	Zn^{2+}	0,74
Молибден	Mo	1,39	Mo^{6+}	0,62
Серебро	Ag	1,44	Ag^+	1,26
Свинец	Pb	1,74	Pb^{2+}	1,21
Кислород	O	0,6	O^{2-}	1,40
Сера	S	1,04	S^{2-}	1,84
Хлор	Cl	1,07	Cl^-	1,81

Присутствие вакансий кислорода в нестехиометрическом оксиде, например, $UO_{2-\delta}$, способствует большей подвижности анионов кислорода в слой оксида, чем катионов урана, имеющих меньшие размеры. В этом случае зоной роста пленки будет граница между пленкой и металлом (рис. 8.17,*б*).

Встречная диффузия ионов металла и кислорода протекает в электрическом поле, поэтому уравнения кинетики и ее основные константы получают исходя из электрических параметров и зако-

номерностей: величин ионной и электронной проводимости, чисел переноса ионов и электронов, закона Ома.

Константа скорости окисления тем больше при прочих равных условиях, чем больше изменение свободной энергии при образовании оксида и чем выше удельная электропроводность материала пленки. Если оксид обладает электроизолирующими свойствами, дальнейшее окисление не происходит. Этим объясняется, например, стойкость алюминия к процессам окисления.

При окислении металлов переменной валентности (Fe, Co и др.) в условиях, допускающих образование нескольких различных оксидов, пленки могут иметь многослойную структуру. При этом оксид с максимальным содержанием кислорода обычно располагается во внешнем слое пленки (ближе к окисляющей газовой фазе), а соединение с минимальным содержанием кислорода прилегает к металлической основе. Рост толщины слоев происходит вследствие диффузии металла или окислителя, или их обоих, движущей силой которой является градиент концентрации, созданный разностью химических потенциалов. Образующийся наивысший оксид обычно является проводником *n*-типа, а наинизший – проводником *p*-типа. Если диффузия компонентов осуществляется по вакансионному механизму, то катионы диффундируют во внутреннем, а анионы – в наружном слое по направлению к поверхности раздела между двумя слоями, где происходит во многих случаях образование нового оксида.

Теория формирования тонких пленок (теория Кабреры и Мотта). Существует ряд теорий, объясняющих законы роста пленки при низких температурах на основании контроля процесса окисления переносом ионов или электронов в тонких пленках по механизмам, отличающимся от диффузионного. Эти теории базируются на различных моделях и постулатах, оправдываемых в ряде случаев в тех или иных пределах толщин пленок. На кинетические закономерности их роста сильное влияние оказывают: тип проводимости, вид зависимости скорости перемещения ионов или вакансий от напряженности поля, характер лимитирующей стадии процесса (например, образование катионных вакансий на границе оксид-кислород или их исчезновения на границе оксид–металл и т.д.). Этим объясняется отсутствие единой непротиворечивой теории роста тонких пленок.

По одной из этих теорий, предложенной Кабрерой и Моттом, оксидный слой возникает при таких низких температурах, что диффузия ионов через пленку затруднена. В этом случае электроны металла могут проходить через тонкий еще слой оксида (< 2 нм) вследствие туннельного эффекта или в результате термоионной эмиссии и на внешней поверхности пленки реагировать с адсорбированным кислородом. В таком случае очень быстро возникает слой хемосорбированного кислорода, и в то же время в оксиде формируется значительное электрическое поле. На поверхности раздела Me/MeO образуются катионы, а на поверхности раздела MeO/O_2 – анионы кислорода (или другого окислителя). Электрическое поле способствует миграции положительных ионов (катионов) к поверхности раздела MeO/O_2. В противоположность тому, что происходит при наличии толстых слоев, где градиент концентрации играет основную роль, для тонкой пленки важен градиент потенциала, т.е. причиной переноса вещества через пленку является электрическое поле. Образовавшаяся пленка является не электрически нейтральной, а заряженной.

Теория Кабреры и Мотта позволяет определить критическую толщину оксидной пленки h_o, выше которой применима теория образования толстой оксидной пленки (теория Вагнера), а ниже которой необходимо использовать теорию для тонких пленок.

В соответствии с рассмотренной теорией:

$$dh_o / dt = n_i v_i E/(h_o V), \qquad (8.14)$$

где h_o – толщина оксидной пленки; v_i – подвижность ионов; V – объем оксида, приходящийся на 1 ион металла; n_i – концентрация межузельных ионов (для оксида – полупроводника n-типа); E – разность потенциалов на внутренней и внешней границах пленки.

Эта теория позволяет получить для тонких оксидных пленок из полупроводника n-типа параболический закон роста пленки, из полупроводника p-типа – кубический закон, а для очень тонких пленок (т.е. при высоком градиенте потенциала, когда движение ионов преобладает в одном направлении) из полупроводника n-типа – обратнологарифмический закон роста пленки.

8.2.8. Оксидные пленки на поверхности железа

В соответствии с диаграммой состояний Fe–O (рис. 8.18) на поверхности железа при высоких температурах (> 570 °C) может сформироваться окалина, содержащая три основных устойчивых оксида: непосредственно примыкающая к поверхности закись железа FeO (вюстит), далее закись–окись Fe_3O_4 (магнетит) и затем внешняя часть окалины Fe_2O_3 (гематит). Соотношение толщин оксидов $FeO:Fe_3O_4:Fe_2O_3$ близко к 100:10:1.

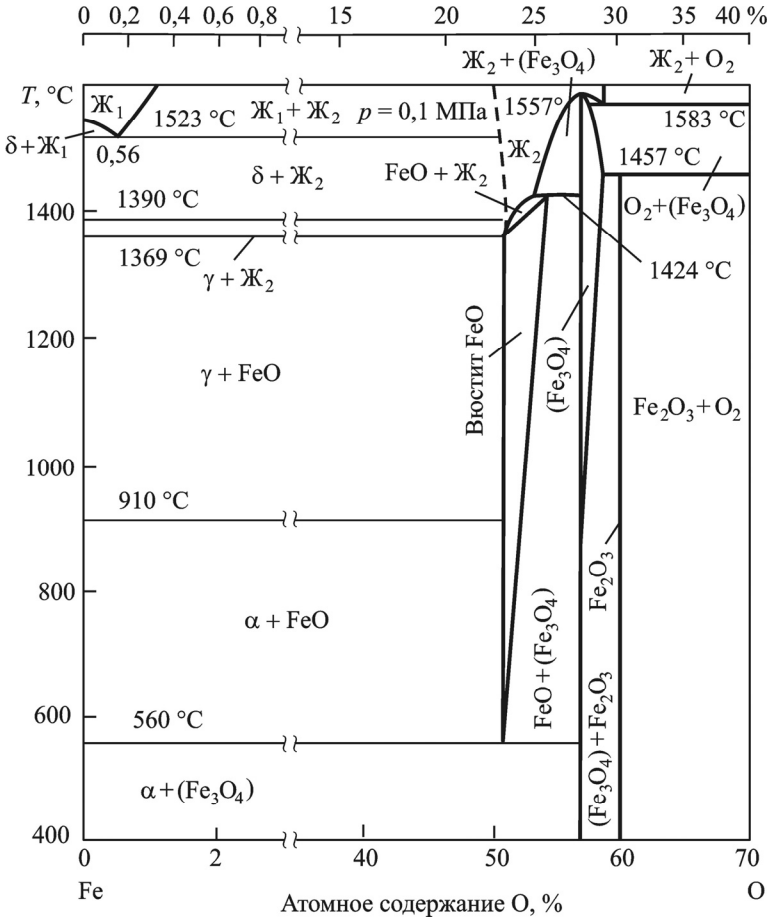


Рис. 8.18. Диаграмма состояний системы Fe–O

Вюстит FeO имеет ГЦК-решетку типа NaCl, содержащую четыре иона Fe^{2+} и четыре иона O^{2-}. При высокой температуре кислород, проникая в слой оксида, растворяется в нем в количествах, превышающих стехиометрический состав, и ионизируется, отбирая электроны у части двухвалентных ионов железа Fe^{2+}, которые, окисляясь, переходят в трехвалентные ионы Fe^{3+}. При таком процессе в кристаллической решетке оксида образуется большое количество катионных вакансий, через которые со сравнительно высокой скоростью диффундируют катионы Fe^{2+} и через электронные дырки и межузельное пространство перемещаются электроны посредством перехода $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^{-}$. Все это не способствует формированию защитных свойств вюстита, значительные количества которого в окалине снижают ее защитные свойства. Из-за недостатка электронов проводимость вюстита – дырочная и относится к полупроводникам *p*-типа.

При температурах ниже 570 °С вюстит неустойчив и распадается на магнетит (Fe_3O_4) и железо по реакции:

$$4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe \qquad (8.15)$$

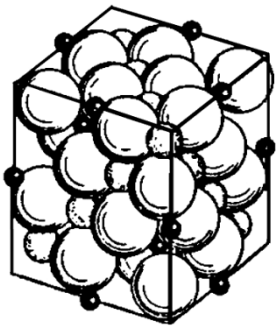


Рис. 8.19. Структура кристаллической решетки шпинели. Большие белые шары – ионы O^{2-}; шары меньших размеров – ионы металла в октаэдрических узлах; маленькие черные шарики – ионы металла в тетраэдрических узлах

Магнетит Fe_3O_4 также имеет избыток кислорода, но меньший, чем у вюстита, поэтому в нем ниже и концентрация дефектов. В магнетите возможна диффузия как катионов, так и анионов. Fe_3O_4 имеет кристаллическую кубическую решетку типа шпинели (рис. 8.19).

Элементарная ячейка содержит восемь молекул Fe_3O_4. В решетке на каждый ион Fe^{2+} приходится два иона Fe^{3+} при правильном кристаллографическом чередовании. В отличие от других оксидов магнетит ферромагнитен и обладает электронной проводимостью, что объясняется строгим чередованием ионов $Fe^{3+} – Fe^{2+} – Fe^{3+}$ в структуре оксида, обеспечивающим легкость перехода электрона от одного катионного узла к другому. Магнетит представляет собой

плотное вещество с хорошей адгезией к металлу, негигроскопичен, практически не растворим в воде и в слабощелочных растворах при комнатной температуре, но при pH = 0,3–1,3 растворяется полностью. При нагревании в окислительной среде до 220 °С Fe_3O_4 переходит в γ-Fe_2O_3 (*маггемит*). При этом изменяется состав оксида без изменения кристаллографической структуры (шпинели). При нагревании до 400–500 °С образуется α-Fe_2O_3.

Гематит Fe_2O_3 является проводником *n*-типа. В нем диффундируют преимущественно анионы по анионным дефектам. Оксид Fe_2O_3 обладает ромбоэдрической структурой с минимальной концентрацией дефектов и поэтому препятствует дальнейшему окислению железа. В элементарной ячейке содержится две молекулы Fe_2O_3, т.е. четыре иона Fe^{3+} и шесть ионов O^{2-}. Гематит существует в широком интервале температур, но выше 1100 °С происходит его частичная диссоциация.

В табл. 8.7 приводится схема процесса образования окалины при окислении стали.

Таблица 8.7

Схема процесса образования окалины

Интервал температуры, °С	Стадии процесса и превращения в окалине и металле	Закон роста окалины
От комнатной до 200	Образование пленки, состоящей из γ-Fe_2O_3	Логарифмический
От 200 до 400	Возникновение наружного слоя α-Fe_2O_3 на внешней стороне окалины	Логарифмический
400–575	Возникновение подслоя Fe_3O_4 на внутренней стороне окалины	Степенной с $n > 2$
575–730	Возникновение подслоя FeO на внутренней стороне окалины	То же
730–780	Магнитное (α-Fe $\rightarrow$ β-Fe) и эвтектоидное (перлит $\rightarrow$ аустенит эвтектоидной концентрации) превращение в стали	Параболический
730–1150	Аллотропическое превращение в стали (β-Fe $\rightarrow$ γ-Fe)	То же
Выше 1100	Частичная диссоциация Fe_2O_3	Сложно-параболический

Во влажном воздухе в результате электрохимической коррозии поверхность железа и стали покрывается слоем окалины, состоящей из гидроксидов $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$.

8.2.9. Формирование защитных жаростойких пленок на металлах

Применительно к условиям газовой коррозии одним из эффективных способов защиты металлов является легирование с целью получения жаростойких сплавов. В зависимости от предполагаемого действия легирующей добавки можно указать на три наиболее обоснованные теории такого легирования, которые не противоречат, а скорее дополняют друг друга.

Теории легирования для повышения жаростойкости.

1. ***Теория уменьшения дефектности образующегося оксида.*** Согласно теории, разработанной Вагнером и Хауффе, *небольшая добавка легирующего элемента окисляется с образованием ионов определенной валентности и, растворяясь в оксиде основного металла, уменьшает в его кристаллической решетке концентрацию дефектов* (межузельных катионов в оксидах с избытком металла или катионных вакансий в оксидах с недостатком металла). Это приводит к упорядочению структуры и снижению скорости диффузии ионов в защитной пленке, уменьшая тем самым скорость окисления.

В соответствии с этой теорией к легирующему элементу Лэ предъявляются следующие требования:

1) иметь большее сродство к кислороду, чем у основного металла, т.е. $(\Delta G_т)_{ЛэО} < (\Delta G_т)_{MeO}$;

2) оксид легирующего элемента ЛэО должен растворяться в оксиде основного металла;

3) при легировании металлов, образующих оксиды с избытком металла, валентность ионов легирующего элемента $z_{Лэ}$ должна удовлетворять неравенству $z_{Лэ} > z$, где z – валентность ионов основного металла;

4) при легировании металлов, образующих оксиды с недостатком металла, необходимо соблюдение неравенства $z_{Лэ} < z$, а при $z_{Лэ} = z$ желательно соблюдение неравенства радиусов ионов, т.е. $r_{и.Лэ} < r_и$.

Данная теория позволяет предсказать влияние низкого легирования различными элементами на жаростойкость основного металла.

Если скорость окисления металла определяется не диффузией ионов, а другими процессами, или при легировании в оксидной пленке образуется новая фаза, то изложенные выше принципы жаростойкого легирования неприменимы.

2. *Теория образования защитного оксида легирующего элемента*. Согласно теории, разработанной А.А. Смирновым, И.Д. Томашовым и др., *на поверхности металла* (*сплава*) *образуется защитный оксид легирующего элемента, затрудняющий диффузию реагентов и окисление основного металла*. Для этого легирующий элемент должен удовлетворять следующим требованиям:

1) оксид легирующего элемента удовлетворяет условию сплошности: $V_{ок}/V_{Лэ} \geq 1$;

2) легирующий элемент имеет большее сродство к кислороду, чем основной металл: $(\Delta G_т)_{ЛэО} < (\Delta G_т)_{МеО}$;

3) размер ионов легирующего элемента меньше размера иона основного металла, т.е. $r_{и.Лэ} < r_и$. Это облегчает диффузию легирующего элемента к поверхности сплава, на которой образуется защитный оксид;

4) образуется оксид с высоким электросопротивлением, затрудняющим движение в нем ионов и электронов;

5) оксиды легирующих элементов имеют высокие температуры плавления и возгонки и не образуют низкоплавких эвтектик. Это обеспечивает при высоких температурах сохранение оксида в твердой фазе. Переход оксида в жидкое состояние облегчает протекание диффузионных процессов, а частичная возгонка оксида увеличивает пористость пленки, что снижает ее защитные свойства;

6) легирующий элемент и основной металл образуют твердый раствор, что обеспечивает образование сплошной пленки оксида легирующего элемента по всей поверхности сплава.

Рассмотренная теория легирования для повышения жаростойкости находится в хорошем соответствии с целым рядом практических данных по окислению сплавов и позволяет на основании некоторых свойств элементов и их оксидов качественно оценить при-

годность различных элементов для среднего и высокого легирования металлов с целью повышения жаростойкости.

3. *Теория образования высокозащитных двойных оксидов*. Эта теория разработана В.И. Архаровым, П.Д. Данковым, И.И. Корниловым и др. наиболее полно для сплавов на основе железа. По этой теории *оптимальными являются такие легирующие элементы, которые уменьшают возможность образования малозащитной вюститной фазы и благоприятствуют образованию двойных оксидов шпинельной структуры с малым параметром решетки*: $FeCr_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $NiCr_2O_4$ и др.

Даже при низком легировании хромом, кобальтом, кремнием и алюминием повышается температура появления в окалине вюстита, что указывает на возрастание жаростойкости стали. В табл. 8.8 указана температура, при которой замечены первые следы FeO в окалине.

Таблица 8.8

Первые следы FeO в окалине

Состав	Температура T появления FeO, °C
Чистое железо	575
Fe + 1,03 % Cr	600
Fe + 1,5 % Cr	650
Fe + 1,0 % Co	650
Fe + 10 % Co	700
Fe + 1,14 % Si	750
Fe + 0,4 % Si + 1,1 % Al	800
Fe + 0,5 % Si + 2,2 % Al	850

Установлено, что железо в пассивном состоянии, а также легированные стали имеют поверхностные слои с кристаллографической решеткой шпинельного типа, обладающие защитными свойствами. При окислении железа образуется магнетит $FeO \cdot Fe_2O_3$, а в хромоникелевых сплавах пленка состоит из $NiO \cdot Cr_2O_3$. Двухвалентными ионами могут быть ионы Mg, Fe, Ni, Mn, трехвалентными – ионы Al, Fe, Cr.

Малое количество дефектов у пленок со структурой типа шпинелей делает их защитными. Еще более высокими защитными свойствами обладают сложные оксиды типа $FeO \cdot Me_2O_3$ или

$MeO \cdot Fe_2O_3$. Установлено, что при длительном окислении слой оксидной пленки, примыкающий к поверхности высокохромистой стали, имеет состав $FeO \cdot Cr_2O_3$, а внешний слой, обогащенный железом, сформирован из твердых растворов хрома в оксидах железа типа $(Fe, Cr)_2O_3$. При повышении температуры окисления поверхностный слой пленки значительно обогащается оксидами железа.

Легирование сталей на жаростойкость. Легирование стали элементами с меньшим, чем у железа ионным радиусом (например, Cr, Al, Si, и др.; см. табл. 8.7) уменьшает параметр решетки образовавшегося сложного оксида, замедляя диффузионную подвижность ионов кислорода и основного металла (железа), что и способствует повышению жаростойкости стали.

Основными легирующими элементами стали, повышающими ее жаростойкость, являются хром, алюминий и кремний, образующие прочные защитные оксидные пленки. На рис. 8.20 показано влияние этих элементов на относительную скорость газовой коррозии стали.

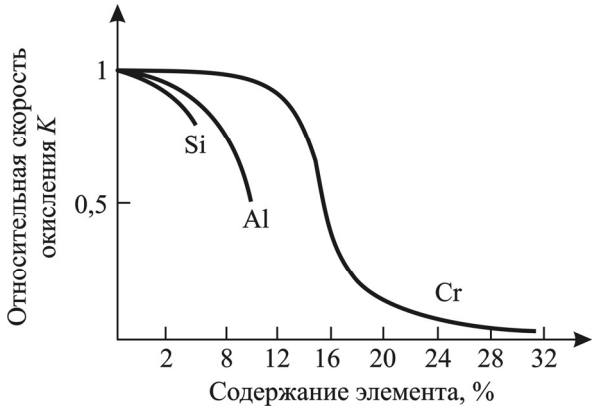


Рис. 8.20. Влияние легирующих элементов на относительную скорость газовой коррозии стали

Наиболее важным легирующим элементом, повышающим жаростойкость сталей, является хром. Хромистые стали, благодаря образованию плотной и прочной защитной пленки, относятся к лучшим техническим сплавам с повышенным сопротивлением окислению в газовой и пароводяной средах. Поскольку плотности оксидов Fe_2O_3 и Cr_2O_3 близки (5100–5200 и 5210 кг/м^3 соответственно), обо-

гащение защитных пленок оксидом хрома не вызывает в них дополнительных объемных изменений и напряжений, что может привести к их разрушению. Достаточная жаростойкость при рабочей температуре 700 °С обеспечивается содержанием в стали 5 % Cr. Для работы при более высоких температурах (до 1100 °С) содержание хрома в стали необходимо увеличить до 15–25 %.

Легирование алюминием и кремнием, снижающим диффузионную подвижность ионов Fe в образовавшихся сложных оксидах $FeO \cdot SiO_2$ и $FeO \cdot Al_2O_3$, значительно повышает жаростойкость сталей. Но низкая плотность оксидов Al_2O_3 и SiO_2 (2200 и 3960 кг/м^3 соответственно) по сравнению с оксидом железа может привести к значительным объемным изменениям, возникновению напряжений и разрушению защитных пленок. Кроме того, повышенная концентрация в стали Si (> 4 %) и Al (> 1,5 %) приводит к снижению ее технологических свойств – уменьшению пластичности и большей склонности к хрупкому разрушению.

Наибольшее повышение жаростойкости дает одновременное легирование стали несколькими элементами: Cr и Si, Cr и Al или Cr, Si и Al. При этом легирование хромом повышает жаростойкость в наибольшей степени, а Si и Al только усиливают действие Cr, но самостоятельного значения практически не имеют.

При высоких температурах (выше 800 °С) в воздушной атмосфере окисление и обезуглероживание стали замедляется с повышением содержания в ней углерода, что связано с интенсификацией процесса образования оксида углерода CO, образующего в окалине газовые пузыри.

Сера, фосфор, никель и марганец, присутствующие в стали, практически не влияют на высокотемпературное окисление железа, а титан, медь, кобальт и бериллий, хотя и незначительно, но повышают сопротивление окислению в газовой среде. Введение в сталь в небольших количествах Mo (до 0,7 %) и V (0,1–0,35 %) замедляет окисление из-за торможения диффузионного переноса атомов железа в стали. Но превышение указанных количеств Mo и V сильно ускоряет окисление вследствие образования их легкоплавких и летучих оксидов MoO_3 ($T_{пл}$ = 795 °С) и V_2O_5 ($T_{пл}$ = 660 °С) на поверхности стали.

Повышение жаростойкости тугоплавких металлов может быть достигнуто:

1) легированием для получения сложных нелетучих оксидов (например, $Nb + Ti \rightarrow TiO_2 \cdot 3Nb_2O_5$);

2) легированием для приближения отношения $V_{ок}/V_{Me}$ к единице (Nb + V или Mo);

3) легированием элементами, оксиды которых термодинамически устойчивее основного металла (Nb + Ti или Zr);

4) легированием оксидами для получения дисперсно-упрочненных материалов типа Me + оксид (W + ThO_2; Mo + Al_2O_3, Cr_2O_3, ZrO_2, TiO_2 и др.).

Практическая реализация жаростойкого легирования ограничивается следующими причинами:

- концентрация легирующей добавки должна быть невысокой из-за ограниченной растворимости компонентов квазибинарных систем оксид-оксид;
- различие в сродстве компонентов сплава к кислороду и их различная диффузионная подвижность в сплаве и окалине затрудняет равномерное распределение легирующих катионов в пленке, а, следовательно, и типа проводимости оксида по глубине слоя.

8.2.10. Влияние внешних и внутренних факторов на химическую коррозию металлов

Характер и скорость процесса химической газовой коррозии металлов зависят от ряда факторов.

Внешними называют факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура, давление, скорость движения среды и др.).

Внутренними являются факторы, связанные со структурно-фазовым состоянием сплава, внутренними напряжениями в металле, характером обработки поверхности и др.

Влияние температуры. Ранее было показано, что термодинамическая возможность осуществления большинства реакций, в результате которых образуются защитные пленки, с повышением температуры падает. В то же время с ростом температуры увеличивается скорость химической реакции. Поэтому в пределах термодинамической возможности ($\Delta G^o < 0$) с увеличением температуры скорость коррозии возрастает.

Характер влияния температуры на скорость окисления металлов определяется температурной зависимостью константы скорости химической реакции (при кинетическом контроле процесса окисления) или коэффициента диффузии (при диффузионном контроле процесса) и выражается одним и тем же экспоненциальным законом (уравнением Аррениуса):

$$k = A \cdot \exp(-Q/(RT)), \qquad (8.16)$$

где k – константа скорости химической реакции (или коэффициент диффузии); A – постоянная, численно равная k при экстраполяции на $1/T = 0$ (рис. 8.21); Q – энергия активации химической реакции (или диффузии); R – газовая постоянная, равная 8,31 кДж/моль; T – абсолютная температура.

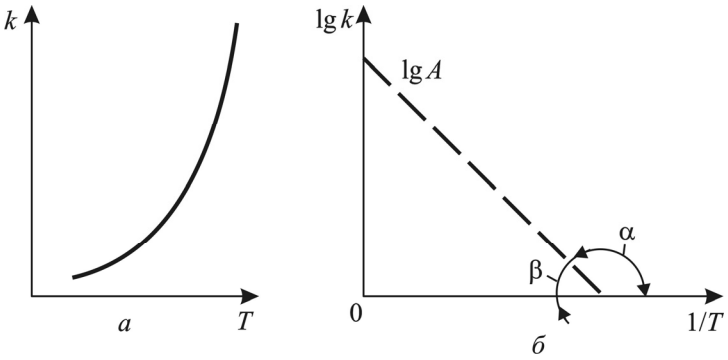


Рис. 8.21. Температурная зависимость константы скорости химической реакции (*а*) и коэффициента диффузии (*б*)

Прологарифмировав уравнение (8.16), получим:

$$\lg k = \lg A - Q/(2{,}303RT). \qquad (8.17)$$

График в координатах $1/T$ – lg k выражается прямой линией, для которой $Q/(2{,}303R)$ равно тангенсу угла наклона.

Если при изменении температуры изменяется контролирующий фактор (лимитирующая стадия) процесса окисления (например, кинетический контроль заменяется на диффузионный) или происходят какие-либо превращения в металле или окалине, то эти эффекты отмечаются изломом наклона прямой линии (рис. 8.22).

На рисунке каждый излом соответствует изменениям, происходящим в металле (эвтектоидное, магнитное и аллотропическое превращения) и в прилегающем к нему слое окалины (появление подслоя FeO). Верхний участок, при температуре > 800 °С, может быть связан с изменением лимитирующей стадии процесса.

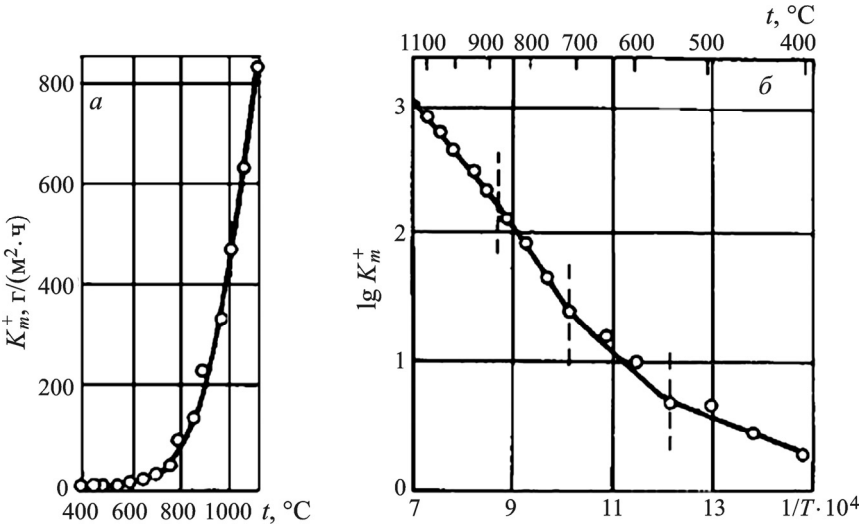


Рис. 8.22. Температурная зависимость окисления стали на воздухе: *а* – скорость окисления K_m близка к экспоненциальной зависимости; *б* – скорость окисления в координатах 1/T – lg K_m ; вертикальными штриховыми линиями отмечены изменения наклона

С изменением температуры изменяются состав и строение окалины, а также кинетический закон ее роста (см. табл. 8.7). Колебания температуры при нагреве металла, попеременные нагрев и охлаждение увеличивают скорость окисления металлов, так как возникающие в оксидной пленке термические напряжения инициируют образование трещин и отслоение от металла.

Влияние давления и состава газа. На скорость окисления металлов большое влияние оказывает парциальное давление окислителя в газовой среде. Если парциальное давление окислителя ниже давления диссоциации образующегося соединения, то, как уже было показано ранее, металл становится термодинамически устойчивым, и его окисление прекращается.

Если окисление металла лимитируется химической реакцией, то скорость коррозии увеличивается пропорционально корню квадратному от величины давления окислителя (кислорода).

Если скорость реакции определяется процессом диффузии в защитной пленке, то четкой зависимости от давления газа не наблюдается.



Рис. 8.23. Зависимость скорости газовой коррозии от парциального давления кислорода

При высокотемпературном окислении меди, титана, циркония, хромистых сталей с повышением парциального давления кислорода скорость окисления вначале увеличивается, а затем, при достижении некоторого критического значения p_{O_2}, резко уменьшается, и в широком интервале давлений остается низкой (рис. 8.23).

Такое уменьшение скорости газовой коррозии при возрастании парциального давления кислорода в газовой смеси называют *высокотемпературной пассивацией*. Возникновение пассивного состояния металла объясняют образованием на его поверхности более совершенной пленки. Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода приводит к нарушению пассивного состояния, и скорость коррозии возрастает, что отмечено у целого ряда легированных сталей (08Х13, 30Х13, 12Х17).

Агрессивность других окислителей (F, Cl, SO_2, H_2S, CO, H_2O и др.) по отношению к различным металлам при повышенных температурах неодинакова. Так, алюминий и его сплавы, хром и стали с высоким содержанием хрома устойчивы в атмосфере, содержащей кислород, но неустойчивы в атмосфере, содержащей хлор. Никель неустойчив в атмосфере диоксида серы, а медь устойчива. Коррозия углеродистых и низколегированных сталей в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, в топочных и печных газах сильно зависит от соотношения CO и O_2. Повышение содержания O_2 увеличивает скорость газовой коррозии и, наоборот, повышение содержания CO замедляет коррозию.

Сера, как составная часть продуктов сгорания топлива в виде сероводорода (в восстановительной среде), или диоксида серы (в окислительной среде), оказывает сильное разрушающее действие на ряд сталей и сплавов, особенно содержащих никель, кобальт, хром. Образующиеся при этом легкоплавкие эвтектики сульфатов и сульфидов вызывают у стали межкристаллитную коррозию. Даже небольшие концентрации диоксида серы значительно увеличивают скорость коррозии стали в воздухе. Это связано с тем, что SO_2 окисляется до SO_3 и при наличии в воздухе влаги образуется серная кислота, вступающая в реакцию с железом. В табл. 8.9 приведены значения скорости коррозии стали с 0,17 % С при разных составах газовой среды.

Таблица 8.9

Относительная скорость коррозии стали в зависимости от состава газовой среды при 900 °С

Состав среды	Скорость коррозии, %
Чистый воздух	100
Чистый воздух + 2 % SO_2	118
Чистый воздух + 5 % H_2O	134
Кислород	200
Воздух + 5 % SO_2 + 5 % H_2O	276

В промышленных центрах атмосфера в несколько раз более коррозионно-активна, чем городская, сельская или даже морская.

В состав агрессивных промышленных сред помимо основных составляющих часто входят жидкие и твердые вещества в виде взвесей в потоке газов, например частицы пыли. Адсорбируясь на металлической поверхности, они действуют как зародыши коррозионного разрушения, а так как многие частицы гигроскопичны (например, частицы древесного угля), то их присутствие способствует увеличению периодов увлажнения поверхности стали.

Пленки ржавчины, образующиеся на поверхности стали на открытом воздухе и в закрытых помещениях, заметно отличаются химическим составом, структурой и защитными свойствами.

Влияние состава и структуры сплава. Влияние легирования сталей и сплавов на жаростойкость, рассмотренное ранее (см. п. 8.2.9), проявляется на формировании защитной оксидной пленки. В зависимости от состава, наличия аллотропического превращения

и вида термической обработки сплав может иметь различное структурно-фазовое состояние, которое обладает различной стойкостью против окисления. В сталях наиболее жаростойкой является аустенитная фаза. Хромоникелевые стали с однофазной аустенитной структурой более устойчивы против окисления на воздухе, чем стали с двухфазной аустенитно-ферритной структурой. С увеличением содержания феррита жаростойкость двухфазных сталей на воздухе ухудшается. Меньшая жаростойкость двухфазных сталей связана с большей неоднородностью образующейся защитной оксидной пленки по составу и распределению в ней внутренних напряжений, возникающих в процессе ее роста, что приводит к значительной неоднородности защитных свойств и частичному саморазрушению этой пленки.

Жаростойкость чугунов тоже определяется химическим составом и структурой, которая может быть ферритной, карбидоферритной, перлитной или аустенитной. Существенное влияние на жаростойкость чугунов оказывает форма и размеры графитовых включений. Шаровидная форма графита, а также измельчение графитовых включений присадками Si, Ni, Cu способствуют повышению жаростойкости серых чугунов (рис. 8.24).

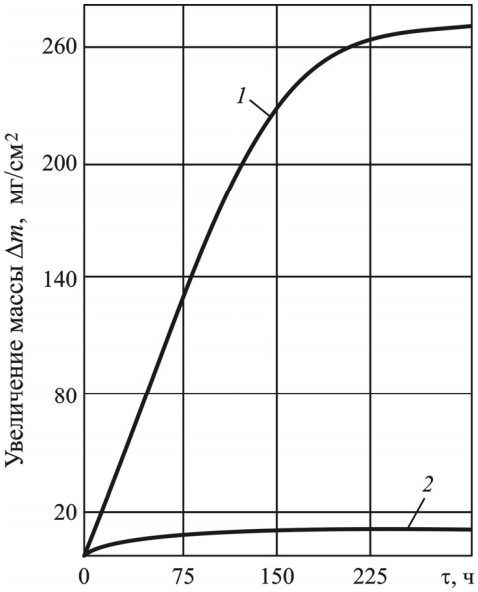


Рис. 8.24. Интенсивность окисления хромистых чугунов при 900 °С на воздухе:
1 – чугун с пластинчатым графитом;
2 – чугун с шаровидным графитом

Влияние деформации металла. Предварительная деформация металла ускоряет окисление в его начальной стадии (при температурах, не превышающих температуру возврата или рекристаллизации) вследствие повышенной свободной энергии атомов деформированного металла, а

также влияния механических напряжений на структуру образующейся первичной оксидной пленки. Повышение свободной энергии приводит к увеличению сродства химической реакции металла с кислородом. Кроме того, растягивающие напряжения увеличивают возможность протекания межкристаллитной коррозии.

Влияние обработки поверхности. Защитные свойства оксидной пленки на тщательно обработанной, гладкой поверхности значительно выше по сравнению с пленкой на неровной поверхности. Причина явления – уменьшение микрогетерогенности оксидной пленки и снижения в ней внутренних напряжений.

8.2.11. Химическая коррозия в газовых теплоносителях

Виды теплоносителей ЯЭУ. В качестве теплоносителей могут применяться газы, вода, растворы или расплавы солей, органические вещества и металлы с низкой температурой плавления.

Выбор того или иного реального теплоносителя определяется типом реактора, возможностью получения наибольшего коэффициента полезного действия (КПД) и экономическими показателями.

Процессы коррозии в газовых теплоносителях. Применение газовых теплоносителей позволяет преобразовывать тепловую энергию в механическую без промежуточных теплообменников. В настоящее время наибольший практический интерес и распространение получили углекислый газ и гелий.

Углекислый газ (CO_2). При охлаждении или сжатии этот бесцветный и без запаха негорючий газ легко переходит в снегоподобную массу (сухой лед). Сечение захвата тепловых нейтронов углекислым газом мало. Плотность и объемная теплоемкость CO_2 больше, чем у других газовых теплоносителей, поэтому активная зона реактора может быть более компактной. Разложение углекислого газа в поле облучения существенно зависит от параметров газа. При давлении, близком к атмосферному, CO_2 практически не разлагается. Заметным его разложение становится при давлении 1 МПа. Наличие в CO_2 примесей, взаимодействующих с атомами углерода или кислорода, способствует разложению углекислого газа под облучением.

При повышенных температурах и давлениях углекислый газ и продукты его разложения способны окислять и науглероживать

конструкционные материалы. Металлы, обладающие высоким химическим сродством к кислороду (Zr, Ti, V, Nb, Ta, Be и др.) восстанавливают CO_2 до углерода:

$$n\mathrm{Me} + m/2\mathrm{CO_2} \rightarrow \mathrm{Me}_n\mathrm{O}_m + m/2\mathrm{C} \qquad (8.18)$$

(например, $2V + 5/2CO_2 \rightarrow V_2O_5 + 5/2C$).

Менее активные Cr и Mn восстанавливают диоксид по реакции:

$$n\mathrm{Me} + m\mathrm{CO_2} \rightarrow \mathrm{Me}_n\mathrm{O}_m + m\mathrm{CO}; \qquad (8.19)$$

$$n\mathrm{Me} + m\mathrm{CO} \rightarrow \mathrm{Me}_n\mathrm{O}_m + m\mathrm{C}; \qquad (8.20)$$

($2Cr + 3CO_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 3CO$; $2Cr + 3CO \rightarrow Cr_2O_3 + 3C$)

и могут науглероживать материал. Науглероживание ведет к образованию в металле твердых растворов и карбидных фаз, что вызывает снижение пластических свойств конструкционных материалов.

Наличие в CO_2 примесей усиливает окисление металлов. Присутствие в CO_2 паров воды резко увеличивает окисление Mg (при $T > 873$ K магний горит в атмосфере CO_2) и углеродистых сталей при высоких температурах. Окисление усиливается и за счет продуктов разложения CO_2 – кислорода и оксида углерода. CO, проникая через образующиеся в пленке поры, в соответствии с реакцией (8.20) способствует дальнейшему росту окалины и науглероживанию поверхности металла, что ухудшает сцепление окалины с металлической поверхностью и снижает коррозионную стойкость сталей.

Гелий. Инертный газ гелий перспективен как теплоноситель для высокотемпературных реакторов на быстрых нейтронах, так как имеет ничтожное сечение поглощения тепловых нейтронов и не активируется при нейтронном облучении. Теплопроводность гелия в 10 раз больше, чем углекислого газа. Это обеспечивает лучшую теплоотдачу, особенно при температурах ниже 400 °C, уменьшает габариты теплообменников (~30 %). Однако, гелий имеет низкую объемную теплоемкость, (ниже чем у CO_2, азота, воздуха), поэтому для аккумуляции значительного количества тепла в гелии необходимо иметь большой перепад температур на входе в активную зону и выходе из нее. Гелий очень текуч и требует высокой герметизации системы. Стоимость гелия очень высока.

Загрязнение гелия кислородом, углекислым газом, парами воды, углеводородными соединениями приводит к коррозии конструкционных материалов. Для предотвращения интенсивной коррозии массовая доля примесей в гелии не должна превышать 0,01 %. Но даже в этом случае наблюдается взаимодействие теплоносителя с коррозионно-стойкими сталями и никелевыми сплавами. Особенно чувствительны к содержанию примесей в гелии Zr, Ti, V, Mo, W, растворяющие примеси внедрения. Стали обладают достаточно хорошей коррозионной стойкостью в технически чистом гелии при температуре до 800–900 °С.

8.3. Электрохимическая коррозия

8.3.1. Основные признаки и причины

Электрохимическая коррозия – процесс самопроизвольного разрушения металлических материалов вследствие электрохимического взаимодействия их с окружающей электрически проводящей средой. При электрохимическом взаимодействии окислитель отнимает валентные электроны у металла и переводит его в ионное состояние, но при этом не вступает с ним в химическое соединение. Отличительным признаком электрохимической коррозии является протекание электрического тока по металлу (в виде электронов, освободившихся при ионизации атомов металла на аноде) и в электролите (в виде ионов).

Этот вид коррозии наиболее распространен при взаимодействии металлов с жидкими электролитами (водой, водными и неводными растворами солей, кислот и щелочей, расплавленными солями и щелочами). Примерами электрохимической коррозии металлов являются: коррозия наружной обшивки судов в воде, металлических частей гидросооружений, трубопроводов в земле и атомных реакторах. В атмосферных условиях на поверхности любого металла образуется тонкая пленка влаги, в которой растворяются газы, оксиды, сульфиды и другие соединения, находящиеся в атмосфере, с образованием на металлической поверхности соответствующих кислот и солей, являющихся составными частями электролитов.

Склонность металлических материалов к электрохимической коррозии, ее механизм и характер разрушения определяется силой

связи электронов с атомами (потенциалом ионизации), а также свойствами электролитов, такими как концентрация, электропроводность, присутствие растворенных газов, степень диссоциации, коэффициент диффузии, числа переноса катионов и анионов и др.

8.3.2. Электролиты

Коррозионной средой при электрохимической коррозии являются вещества, обладающие ионной проводимостью и называемые *электролитами*. Их можно разделить на три группы:

1) *твердые*, представляющие собой кристаллические вещества, имеющие ионную проводимость;

2) *расплавы солей* (например, $MgCl_2$, NaCl) – вещества, подвергающиеся электролитической диссоциации при плавлении;

3) *растворы* веществ, подвергающихся диссоциации при взаимодействии с растворителями (прежде всего водой).

Первая группа не является коррозионно-опасной средой. Вторая обладает высокой коррозионной активностью, но при определенных температурных условиях. Наиболее распространенной и опасной средой являются электролиты третьей группы, основными из которых являются природные или искусственные водные растворы кислот, солей и щелочей.

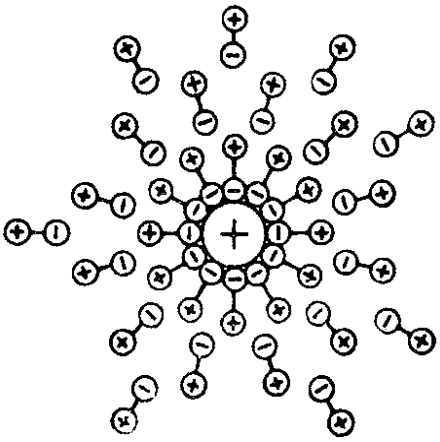


Рис. 8.25. Схема гидратированного катиона

Под влиянием электрического поля полярных молекул растворителя-сольвента (например, воды или спирта) происходит распад молекул электролита на отдельные положительно и отрицательно заряженные ионы. Этот процесс называется *электролитической диссоциацией*. По способности к электролитической диссоциации электролиты делят на сильные (степень диссоциации $\alpha \approx 1$ для растворов солей и некоторых

органических кислот) и слабые ($\alpha \to 0$ для растворов большинства органических кислот и оснований).

Ионы электролитов, появившиеся в растворе, притягиваются в зависимости от их знака к положительному или отрицательному полюсу молекулы растворителя (воды). Вокруг ионов возникает оболочка из молекул воды (рис. 8.25).

Такие ионы называются *гидратированными*, а в неводных растворах – *сольватированными*. Энергия, выделяющаяся при таком процессе (*гидратации или сольватации*), называется *энергией гидратации* (*сольватации*).

Кроме гидратной оболочки каждый ион окружен несколькими ионами противоположного знака, образующих дополнительную оболочку, что замедляет их перемещение.

При растворении ионных соединений (солей, щелочей, кислот) в раствор переходят как анионы, так и катионы, при этом электрическая нейтральность электролита сохраняется. Число положительных и отрицательных зарядов ионов одинаково, но число ионов каждого знака может быть не одинаково. Например, молекула серной кислоты диссоциирует по реакции $H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$ на три иона: два положительных однозарядных иона водорода и один двухзарядный ион кислотного остатка. Подобная картина наблюдается и при диссоциации хлорной меди:

$$CuCl_2 = Cu^{2+} + 2Cl^-.$$

Масса ионов в десятки и сотни тысяч раз больше массы электронов. Например, ион лития в 13000 раз тяжелее электрона. А после гидратации ион становится еще более громоздким и менее подвижным.

8.3.3. Механизм электрохимической коррозии. Работа гальванического элемента

Простейшим примером электрохимической коррозии является работа гальванического элемента. Такой элемент состоит из двух электродов, соединенных ионным проводником – электролитом. Электродами называются проводники, имеющие электронную проводимость (проводники 1-го рода; чаще всего это металлы) и находящиеся в контакте с ионным проводником (проводник 2-го рода). В разомкнутом состоянии на электродах обратимо (в прямом и об-

ратном направлении) с одинаковой скоростью идут химические реакции, и система находится в состоянии динамического равновесия. При замыкании электродов металлическим проводником по нему течет поток электронов, выводящий систему из состояния равновесия. Элемент начинает работать (начинается электрохимическая коррозия). Электрическая энергия вырабатывается химическими реакциями, необратимо протекающими на электродах. На катоде идет химическое восстановление подошедших к нему отрицательных ионов электролита, а на аноде – окисление металла в положительные ионы, переходящие в раствор электролита. Элемент будет работать до тех пор, пока весь анод не окислится.

В электролите ток переносится как отрицательно, так и положительно заряженными ионами, движущимися в противоположных направлениях. Сила тока зависит от их подвижности и зарядов. Суммарный положительный и отрицательный ток в электролите элемента всегда равен суммарному току, переносимому электронами в металлическом проводнике во внешней цепи элемента. Закон Ома:

$$I = E/R, \tag{8.21}$$

(где I – сила тока; E – разность потенциалов; R – сопротивление) справедлив для токов, текущих как в металле, так и в электролите.

В гальваническом элементе катод считается положительным полюсом, анод – отрицательным. Катионами называются положительно заряженные ионы, в электролите они перемещаются по направлению к катоду (например, H^+, Fe^{2+}). Анионы всегда заряжены отрицательно (Cl^-, OH^-, SO_4^{2-}) и движутся к аноду. Скорость движения ионов возрастает с повышением температуры электролита, с увеличением зарядности ионов при постоянстве массы. Наиболее быстро движется ион водорода; подвижность иона гидроксила в два раза меньше, а у остальных ионов подвижность еще в 3–4 раза меньше, чем иона гидроксила.

Работа, производимая гальваническим элементом при расходе 1 моля металла, определяется произведением количества электричества n_eF на ЭДС E:

$$W = n_e \mathrm{F} E, \tag{8.22}$$

где n_e – число молей электронов, протекающих через цепь; F – число Фарадея, равное 96493 Кл. Если элемент работает обратимо при постоянном давлении и температуре, то произведенная им работа равна убыли свободной энергии: $-\Delta G = W$,

$$\Delta G = -n_e \cdot 96493 \cdot E \qquad (8.23)$$

Если элемент работает необратимо (например, вырабатывает электроэнергию), то $n_e F E < \Delta G$, т.е. ЭДС меньше, чем при обратимом проведении реакции. Выражая E в вольтах, получаем величину ΔG в джоулях.

8.3.4. Гетерогенность поверхности и микрогальванические элементы

Структурно-фазовое состояние поверхности любого металла (сплава) неоднородно и содержит те или иные включения и дефекты, которые образуют множество короткозамкнутых микроэлектродных элементов. При контакте с раствором электролита такие микрокоррозионные системы с катодными и анодными участками поверхности могут привести к разрушению (коррозии) всей поверхности металла. Причины, создающие гетерогенность (неоднородность) в системе металл–электролит разнообразны. Основными среди них можно назвать неоднородности металлической фазы, жидкой фазы и наложения внешних условий (рис. 8.26).

Неоднородность металлической фазы вызвана наличием электропроводящих макро- и микровключений (примесей, интерметаллических и других соединений, играющих роль микрокатодов), ликвации сплавов, наличием поверхностных дефектов (шероховатость, скопление дислокаций), анизотропностью металлического кристалла, неоднородностью и дефектами защитных оксидных пленок на поверхности металла. Атомы в зонах с несовершенной и искаженной структурой (границы зерен, участки в напряженном и деформированном состоянии) обладают избыточной свободной энергией и могут создавать анодные участки.

Неоднородность жидкой фазы (электролита) связана с различной концентрацией ионов на отдельных участках контакта фаз и концентрацией окислителей, различием pH отдельных зон объема электролита.

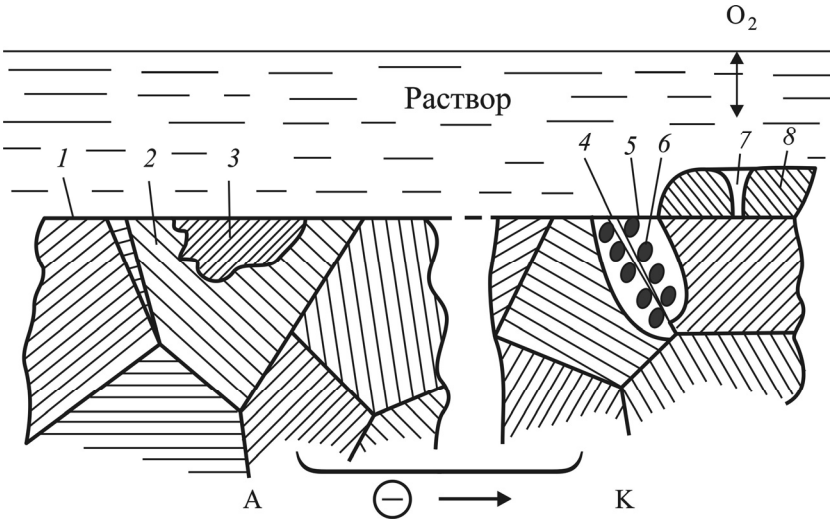


Рис. 8.26. Схематическое изображение многоэлектродной системы, включающей макро- и микроэлементы:
1 и *2* – различно ориентированные кристаллиты; *3* – шлаковое включение; *4* – граница между зёрнами; *5* – обеднённая легирующим компонентом зона твёрдого раствора; *6* – выделившееся из твёрдого раствора интерметаллическое соединение; *7* – пора в плёнке; *8* – защитная плёнка; А – менее аэрируемый участок (анод); К – более аэрируемый участок (катод)

Неоднородность наложения внешних физических условий вызывается различной температурой отдельных участков поверхности металла, различной интенсивностью облучения, неравномерным наложением внешнего электрического поля.

Основное отличие электрохимического механизма от чисто химического состоит в том, что взаимодействие окислителя с металлом при электрохимической коррозии разделяется на два самостоятельных, но сопряженных в общей цепи процесса; замедление одного из них тормозит другой.

1. Анодный процесс – переход атомов металла в раствор в виде гидратированных (или сольватированных) ионов с оставлением соответствующего числа электронов на поверхности металла:

$$z\mathrm{e}^- \leftarrow z\mathrm{e}^-\mathrm{Me}^{n+} + m\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{Me}^{z+}\cdot m\mathrm{H_2O}. \qquad (8.24)$$

Например, $\mathrm{Zn} \rightarrow \mathrm{Zn}^{2+} + 2e^-$.

Напомним, что процесс *отдачи электронов* атомами и ионами одних веществ атомам и ионам других называется *окислением*. Этот процесс происходит на анодных участках поверхности. Вещество, в состав молекулы которого входит элемент, *присоединяющий электроны* (O_2, Cl, SO_2, OH и др.), называется *окислителем*.

2. Катодный процесс – *присоединение электронов* ионами или молекулами раствора (деполяризаторами), способными к *восстановлению* на катодных участках. Вещество, содержащее в составе своей молекулы элемент, *отдающий электроны*, называется *восстановителем*.

Принципиальная схема электрохимического коррозионного процесса приведена на рис. 8.27.

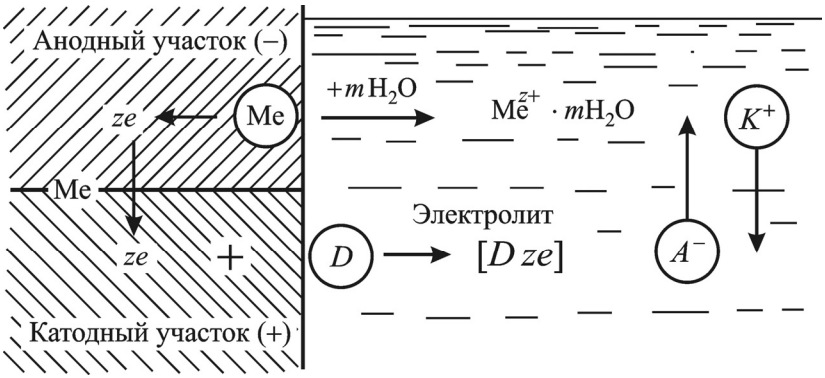


Рис. 8.27. Схема электрохимического коррозионного процесса

При электрохимической коррозии, как и при работе гальванического элемента, происходит окисление восстановителя (на анодных участках), восстановление окислителя (на катодных участках), движение ионов в растворе электролита и электронов в металле. Но в отличие от гальванического элемента в коррозионном элементе отсутствует внешняя цепь. Электроны при коррозии не выходят из корродирующего металла, а движутся внутри него. Химическая энергия реакции окисления металла не передается в виде работы, а лишь в виде теплоты.

Масса растворяющегося металла определяет количество освобождающихся электронов – силу тока многоэлектродной системы, называемой *током коррозии*. Как правило, представляет интерес

удельная сила тока, приходящаяся на единицу поверхности корродирующего металла, т.е. *плотность тока*, определяющая общую скорость коррозии металла.

В соответствии с законами Фарадея, определяющими зависимость между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, испытавшего химические превращения на электроде (аноде или катоде), плотность тока может быть анодной или катодной.

Для реакции растворения металла величина потери массы металла в течение определенного времени позволяет рассчитать скорость его растворения, а из нее – плотность анодного тока j_a:

$$j_a = z\mathrm{F}\Delta m / S_a A_M t\,, \qquad (8.25)$$

где A_M – атомная масса металла; Δm – убыль этой массы металла за время t; S_a – площадь анода; z – число валентных электронов, F – число Фарадея.

8.3.5. Явления на границе раздела фаз металл–электролит

В узлах кристаллической решетки металлов (на поверхности или по границам зерен) находятся атомы, потерявшие один или несколько валентных электронов. Эти атомы называют *ион-атомами*. Пространство между узлами решетки заполнено электронным газом.

Отличие ион-атомов от нормальных атомов состоит в том, что ион-атомы могут существовать только в связи с полусвободными электронами, в постоянном взаимодействии с ними. Если к ионам металла присоединяются электроны, то получаются нормальные атомы; если же от ион-атомов оторвутся электроны, то они превратятся в свободные ионы:

$$\underset{\text{ион-атом}}{\mathrm{Me}^{+}\cdot e^{-}} \rightarrow \underset{\text{ион}}{\mathrm{Me}^{+}} + \underset{\text{электрон}}{e^{-}}\,. \qquad (8.26)$$

При контакте металла с электролитом (например, цинка с раствором серной кислоты) начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Наиболее важным является взаимодействие поверхностных ион-атомов металла, находящихся в узлах решетки, с полярными молекулами воды, ориентированными

у поверхности металла. В результате взаимодействия металл переходит в слабонасыщенный раствор в виде гидратированных ионов, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:

$$\underset{\text{ион-атом}}{\mathrm{Me}^{+}\cdot e^{-}} + m\mathrm{H_2O} \rightarrow \underset{\substack{\text{гидратированный}\\ \text{ион металла}}}{\mathrm{Me}^{+}\cdot m\mathrm{H_2O}} + e^{-}. \qquad (8.27)$$

Электроны не могут устойчиво гидратироваться и в раствор не переходят. Появившиеся на растворяющихся (анодных) участках поверхности избыточные электроны перетекают на различные включения и межкристаллитные нерастворяющиеся участки, служащие катодами. Это приводит к непрерывному смещению равновесия и дальнейшему растворению анодных участков. Металл становится заряженным отрицательно, а раствор – положительно. Если растворение металла происходит в растворе кислоты, то к катодным участкам, заряженным отрицательно (имеющим избыток электронов), притягиваются ионы водорода, которые здесь разряжаются (восстанавливаются) и выделяются в виде пузырьков газа:

$$2\mathrm{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2\mathrm{H} \rightarrow \mathrm{H_2}\uparrow.$$

Если процесс растворения протекает в насыщенной кислородом воде, то коррозионный процесс можно представить схемой:

$$\text{на аноде: } 4\mathrm{Me}^{+}e^{-} + 4\mathrm{H_2O} \rightarrow 4\mathrm{Me}^{+}\cdot 4\mathrm{H_2O} + 4e^{-}, \qquad (8.28)$$

$$\text{на катоде: } 4e^{-} + 2\mathrm{H_2O} + \mathrm{O_2} \rightarrow 4(\mathrm{OH})^{-}. \qquad (8.29)$$

В этом случае на анодных участках в раствор переходят ионы металла, а освобождающиеся электроны перетекают к катодным участкам и ионизируют кислород, образуя ионы гидроксила.

Перешедшие в раствор положительно заряженные ионы (катионы) металла начинают притягиваться к отрицательно заряженной поверхности металла, что затрудняет их свободное перемещение в объем раствора. На фазовой границе металл-раствор возникает *двойной электрический слой* (д.э.с.) (рис. 8.28), который можно представить себе в виде плоского конденсатора, отрицательная обкладка которого – это поверхность металла, а положительная – соприкасающийся с ним слой растворенных катионов.

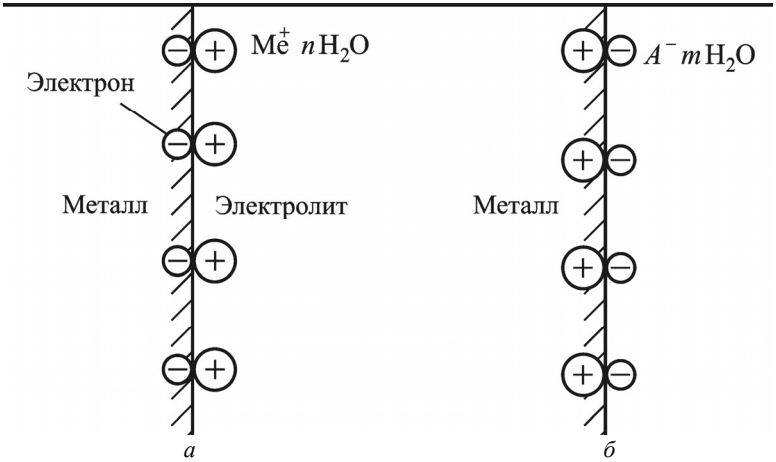


Рис. 8.28. Схема двойного электрического слоя:
а – при выходе иона металла из металла в раствор;
б – при переходе катиона из раствора на поверхность металла

Возможен и другой вариант образования д.э.с., когда, например, при большой концентрации ионов (Zn^{2+}) в растворе ($ZnSO_4$) сначала на отрицательно зарядившейся (как при растворении) поверхности металла разряжаются катионы из раствора (энергия связи в кристаллической решетке металла больше энергии гидратации). Катионы притягиваются и адсорбируются (осаждаются) до тех пор, пока заряд на поверхности не достигнет такой величины, при которой дальнейшее осаждение прекратится из-за отталкивания одноименных зарядов металла и его ионов. В результате поверхность металла приобретает положительный заряд и также образует двойной электрический слой с анионами (SO_4^{2-}) из раствора. Электрическое поле, возникающее между заряженными слоями, препятствует растворению металла (цинка) и может прекратить его совсем.

Если в контакте с раствором сернокислой меди находится медный электрод (как, например, в гальваническом элементе Якоби – Даниэля, рис. 8.29), то ионы Cu^{2+} осаждаются на поверхности меди, а ионы SO_4^{2-} остаются в слое раствора, прилегающем к металлу. В этом случае положительная обкладка д.э.с. находится в металле, а отрицательная – в растворе.

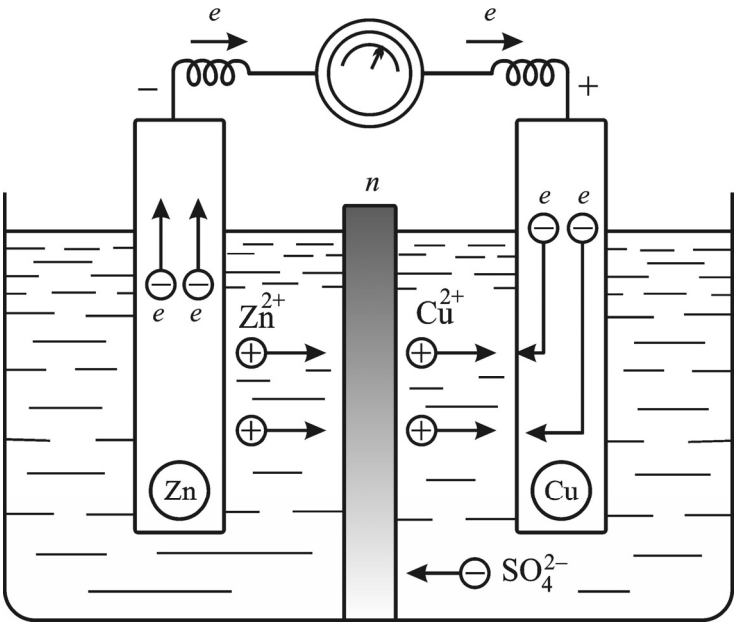


Рис. 8.29. Схема гальванического элемента Якоби–Даниэля

Двойной электрический слой электрически нейтрален, внутри же слоя напряженность электрического поля может достигать больших значений. Благодаря значительным размерам заряженных поверхностей и малым расстояниям между ними д.э.с. обладает большой электроемкостью, которая может быть определена из зависимости, характерной для плоского конденсатора при $\varepsilon_d = 1$:

$$L = \varepsilon_d / (9 \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot \pi \cdot d_k) = 8{,}85 \cdot 10^{-8} / d_k \,, \qquad (8.30)$$

где L – емкость д.э.с., которая может достигать 20 мкФ/см^2; ε_d – диэлектрическая постоянная среды; d_k – расстояние от поверхности металла до центра положительных зарядов в молекуле воды (расстояние между обкладками конденсатора).

В обкладке «конденсатора», находящейся в растворе, различают два слоя: плотный слой ионов, отстоящий от поверхности на расстоянии, равном примерно их радиусу; разреженный (размытый), менее прочно связанный с поверхностью и где концентрация ионов падает, достигая концентрации, свойственной данному раствору в

целом, и который называется *диффузным* слоем (рис. 8.30). Толщина его в неразмешиваемых средах составляет $(10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4})$ м.

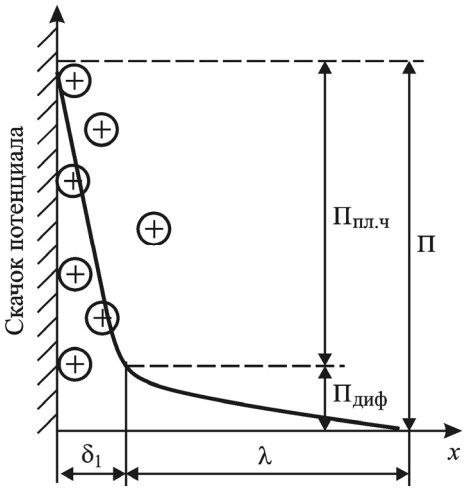


Рис. 8.30. Изменение потенциала металла с расстоянием *x* от его поверхности вглубь раствора: $П_{пл.ч.}$ – потенциал металла относительно раствора, приходящийся на плотную часть д.э.с. толщиной δ_1; $П_{диф.}$ – потенциал металла, соответствующий диффузной части д.э.с. толщиной λ

В формировании двойного слоя кроме заряда ионов важен их радиус и поляризуемость. Эти свойства определяют взаимодействие ионов с поверхностью и окружающими их гидратными оболочками. Обычно сильнее притягиваются к поверхности ионы с большим числом внутренних электронов в электронной оболочке, т.е. тяжелые поливалентные катионы вследствие большей их поляризуемости.

Образование д.э.с. оказывает влияние на *электрокинетические явления*, среди которых можно назвать *электрофорез* – движение в жидкости взвешенных твердых частиц, пузырьков, капель другой жидкости под действием внешнего электрического поля; *электроосмос* – движение жидкости д.э.с. при наличии градиента потенциала в водной среде и др.

Как видим, в образовании д.э.с. могут принимать участие электроны, ионы и обладающие собственным дипольным моментом ориентированные молекулы растворителя. Строение д.э.с. существенно влияет на электрохимические реакции при электролизе, в коррозионных процессах и химических источниках тока.

8.3.6. Электродные потенциалы

Переход металла в раствор и обратно создает на границе между ними разность потенциалов, что связано с образованием д.э.с. Систему металл–раствор, содержащий его ионы, принято называть

электродом, а разность (скачок) потенциалов между металлом и раствором – *электродным потенциалом*.

По мере перехода ионов металла в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует окислению металла и появлению обратного процесса – восстановления ионов металла до атомов. При некотором значении электродного потенциала, когда скорость процесса окисления равна скорости обратного процесса – восстановления, установится равновесие:

$$\mathrm{Me} \Leftrightarrow \mathrm{Me}^{z+} + ze^{-}. \qquad (8.31)$$

Потенциал, устанавливающийся в условиях динамического равновесия электродной реакции, называется *равновесным* или *обратимым электродным потенциалом*. При этом плотность анодного тока (j_a) становится равной плотности катодного тока (j_k):

$$j_\mathrm{a} = j_\mathrm{k} = j_0,$$

где j_0 – плотность тока обмена, которая характеризует скорость процесса постоянного обмена ионами между металлом и раствором и зависит от материала электродов и реакций на них.

Равновесный электродный потенциал зависит от природы металла и растворителя, температуры электролита, активности ионов металла. Величину такого потенциала (φ) можно рассчитать по уравнению *Нернста:*

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{\mathrm{R}T}{z\mathrm{F}} \ln a_{\mathrm{Me}^{z+}}, \qquad (8.32)$$

где φ° – стандартный потенциал металла, В; z – степень окисления металла; $a_{\mathrm{Me}^{z+}}$ – активность ионов металла, г-ион/л.

Подставив в приведенное уравнение (8.32) значения всех констант при 25 ºС (R = 8,314 Дж/(моль·К), T = 298,2 К и F = 96500 Кл) и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получим:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{z} \lg a_{\mathrm{Me}^{z+}}, \qquad (8.33)$$

При активности ионов металла в растворе равной единице второй член уравнения Нернста превращается в нуль, и электродный потенциал становится равным стандартному потенциалу.

Измерить абсолютное значение любого электродного потенциала в настоящее время технически невозможно, но можно определить разность потенциалов (ЭДС) измеряемого электрода и электрода сравнения, потенциал которого равен нулю. За основной электрод сравнения принят стандартный водородный электрод (рис. 8.31) из платинированной платины (на поверхность платины для увеличения ее площади наносится слой высокодисперсной платины, называемой платиновой чернью), погруженный в раствор кислоты с активностью ионов H^+, равной 1 г-ион/л.

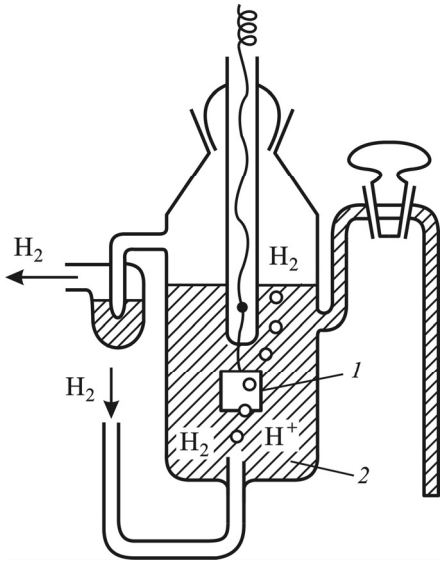


Рис. 8.31. Схема водородного электрода сравнения:
1 – платинированная (чернёная) платина; *2* – раствор кислоты

Через раствор под давлением в 1 атм продувается водород, адсорбирующийся на поверхности платиновой пластины. Взаимодействуя с молекулами воды, водород переходит в раствор в виде ионов, оставляя в платине электроны. Платина при этом заряжается отрицательно, а раствор – положительно. Между платиной и раствором возникает скачок потенциала. Одновременно идет обратный процесс восстановления ионов H^+ с образованием молекул водорода, который в виде пузырьков газа удаляется из системы. За величину стандартного электродного потенциала металла (металлоида) принимают ЭДС, возникающую в цепи (гальваническом элементе) «водородный электрод»–металл, погруженный в раствор своей соли с активностью одноименных ионов металла (металлоида), равной единице. Стандартный электродный потенциал представляет собой частный случай равновесного потенциала.

Гальванический элемент принято записывать так, что электрод сравнения всегда находится слева, а за ЭДС ячейки принимают

разность потенциалов правого и левого электродов, т.е. $E = \varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{л}}$. Если левым служит стандартный водородный электрод ($p_{\text{H}_2} = 1$ атм, $a_{\text{H}^+} = 1$), то ЭДС элемента равна по величине и по знаку электродному потенциалу правого (исследуемого) электрода по «водородной шкале», т.е. $E = \varphi_{\text{п}}$.

ЭДС элемента считают положительной, если положительные заряды внутри цепи перемещаются слева направо, при этом:

$$E_{\max} = -\Delta G_T / (mn\text{F}), \tag{8.34}$$

а при противоположном направлении – отрицательной:

$$E_{\max} = +\Delta G_T / (mn\text{F}). \tag{8.35}$$

Реакции, приводящие к возникновению электродного потенциала, всегда записывают так, чтобы в левой части уравнения находились окисленные компоненты (переходные вещества), а в правой части – восстановленные (продукты реакции), т.е. как реакции восстановления, например: $\text{H}^+ + e^- \to \text{H}$ или $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \to \text{Z}$. Это согласуется с тем, что потенциал определяется как работа, необходимая для перенесения единичного положительного заряда в точку, потенциал которой определяют.

Если, например, исследуемым электродом является цинк, то он имеет отрицательный потенциал восстановления и является отрицательным полюсом гальванического элемента, где в качестве второго электрода использован стандартный водородный электрод.

В реальных условиях коррозии металла в обменных реакциях на электродах участвуют не только ионы металла, но и другие компоненты раствора, которые могут образовывать на поверхности металла пленки труднорастворимых соединений (например, гидроксидов, фосфатов, сульфатов и др.), затрудняющих доступ электролита к металлу. Это приводит к установлению неравновесных или необратимых потенциалов, которые с течением времени могут устанавливаться на вполне определенном значении. Они в отличие от стандартных называются *стационарными*. В этом случае скорости переноса зарядов с металла в электролит и в обратном направлении равны, однако баланс вещества при этом не соблюдается и уравнение Нернста для их определения неприменимо. Значения

неравновесных электродных потенциалов определяют экспериментально в зависимости от внутренних (связанных с металлом) и внешних (связанных с электролитом и физическими условиями) факторов. Значения стандартных (нормальных) потенциалов для ряда металлов приведены в табл. 8.10.

Таблица 8.10

Стандартные электродные потенциалы некоторых элементов в водных растворах при 25 °С

Электрод	Электродная реакция	E°, В	Электрод	Электродная реакция	E°, В
$Li^+ \mid Li$	$Li^+ + e^- = Li$	–3,04	$Cr^{3+} \mid Cr$	$Cr^{2+} + 3e^- = Cr$	–0,74
$Rb^+ \mid Rb$	$Rb^+ + e^- = Rb$	–2,92	$Fe^{2+} \mid Fe$	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	–0,44
$K^+ \mid K$	$K^+ + e^- = K$	–2,92	$Cd^{2+} \mid Cd$	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	–0,403
$Ba^{2+} \mid Ba$	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	–2,90	$Mn^{3+} \mid Mn$	$Mn^{3+} + 3e^- = Mn$	–0,283
$Ca^{2+} \mid Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	–2,87	$Co^{2+} \mid Co$	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	–0,27
$Na^+ \mid Na$	$Na^+ + e^- = Na$	–2,71	$Ni^{2+} \mid Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	–0,24
$Mg^{2+} \mid Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	–2,38	$Sn^{2+} \mid Sn$	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	–0,136
$Be^{2+} \mid Be$	$Be^{2+} + 2e^- = Be$	–1,85	$Pb^{2+} \mid Pb$	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	–0,126
$U^{3+} \mid U$	$U^{3+} + 3e^- = U$	–1,80	$Fe^{3+} \mid Fe$	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	–0,036
$Hf^{4+} \mid Hf$	$Hf^{4+} + 4e^- = Hf$	–1,70	$H^+ \mid H_2, Pt$	$H^+ + e^- = ½\ H_2$	0,000
$Al^{3+} \mid Al$	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	–1,66	$Cu^{2+} \mid Cu$	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337
$Ti^{2+} \mid Ti$	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	–1,63	$Cu^+ \mid Cu$	$Cu^+ + e^- = Cu$	+0,52
$Zr^{4+} \mid Zr$	$Zr^{4+} + 4e^- = Zr$	–1,53	$Hg_2^{2+} \mid Hg$	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0,798
$U^{4+} \mid U$	$U^{4+} + 4e^- = U$	–1,50	$Ag^+ \mid Ag$	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,799
$Pu^{4+} \mid Pu$	$Pu^{4+} + 4e^- = Pu$	–1,28	$Hg^{2+} \mid Hg$	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	+0,854
$Ti^{3+} \mid Ti$	$Ti^{3+} + 3e^- = Ti$	–1,21	$Br^- \mid Br_2, Pt$	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,066
$Mn^{2+} \mid Mn$	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	–1,18	$Pt^{2+} \mid Pt$	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1,188
$Nb^{3+} \mid Nb$	$Nb^{3+} + 3e^- = Nb$	–1,10	$Cl^- \mid Cl_2, Pt$	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,359
$Zn^{2+} \mid Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	–0,76	$Au^{3+} \mid Au$	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1,50

С термодинамической точки зрения, табл. 8.10 показывает изменение свободной энергии при восстановлении или окислении ионов в растворах водородом. При реакции:

$$\mathrm{Me}^{z+}_{(\text{раствор})} + \frac{n}{2}\mathrm{H}_{2(\text{газ})} = \mathrm{Me}_{(\text{тв.})} + n\mathrm{H}^{+}_{(\text{раствор})} \qquad (8.36)$$

это изменение определяется соотношением:

$$\Delta G^{\circ} = n\Delta G^{\circ}_{\mathrm{H}^+} + \Delta G^{\circ}_{\mathrm{Me(тв.)}} - \frac{n}{2}\Delta G^{\circ}_{\mathrm{H}_2(\text{газ})} - \Delta G^{\circ}_{\mathrm{Me}^{z+}}. \qquad (8.37)$$

Поскольку величины ΔG° для элементов в стандартных условиях принимаются равными нулю, то:

$$\Delta G^{\circ} = n\Delta G^{\circ}_{\mathrm{H}^+} - \Delta G^{\circ}_{\mathrm{Me}^{z+}}.$$

Подобно тому, как условились считать равным нулю стандартный водородный потенциал, то и $\Delta G^{\circ}_{\mathrm{H}^+} = 0$, и $\Delta G^{\circ} = -\Delta G^{\circ}_{\mathrm{Me}^{z+}}$.

Так как данные табл. 8.10 эквивалентны данным свободных энергий ионов, то они могут быть использованы для расчетов равновесий. Стандартная свободная энергия иона может быть определена из уравнения:

$$\Delta G^{\circ}_i = -z_i E^{\circ}\mathrm{F},$$

где z_i – заряд иона, E° – ЭДС. Таким образом, с помощью таблицы можно определить направление реакций в растворах.

Табл. 8.10 характеризует тенденцию металлов и металлоидов переходить в раствор в виде ионов. Металлы, стоящие в таблице выше водорода, заряжаются отрицательно по отношению к водородному электроду, а ниже – положительно, при условии равенства единице активностей всех ионов, участвующих в реакции.

Металлы, стоящие в таблице выше водорода являются менее благородными по сравнению с расположенными ниже и вытесняют из раствора металлы или металлоиды с меньшими значениями нормального потенциала. Табл. 8.10 представляет собой ряд, в котором сверху вниз уменьшается восстановительная и увеличивается окислительная способность элементов. Этот ряд, называемый рядом стандартных потенциалов или *рядом напряжений*, показывает, что элементы, у которых φ° более отрицательны, будут про-

являть себя как восстановители по отношению к стоящим ниже элементам. Самым сильным из всех восстановителей, указанных в таблице, является литий, а самым слабым – золото. И так как с увеличением восстановительных свойств уменьшаются окислительные, то можно добавить: самым сильным окислителем являются ионы золота, а самым слабым – ионы лития.

Из двух металлов, составляющих гальванический элемент, анодом является более активный металл в ряду напряжений при условии, что активности ионов в равновесии с одним и другим металлами равны единице.

Какими физическими факторами определяется место элемента в ряду стандартных потенциалов?

Так как стандартный потенциал определяется изменением свободной энергии при реакции взаимодействия металла (металлоида) с водородом:

$$\mathrm{Me}^{z+} + \frac{z}{2}\mathrm{H}_{2(\text{газ})} = \mathrm{Me}_{(\text{тв.})} + z\mathrm{H}^{+},$$

то $\Delta G^{\circ} = -z\mathrm{F}E^{\circ}$.

Для выяснения составных частей этой величины разделим рассматриваемую реакцию на ряд элементарных процессов. Так как реакция протекает при сравнительно низкой температуре (25 ºС), оценивая величину ΔG°, можно пренебречь изменением энтропии ΔS° в уравнении $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ и приближенно считать $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ}$. Для осуществления реакции необходимо затратить энергию $E_{\text{д}}$ (энтальпия системы $\Delta H > 0$) на диссоциацию молекулы водорода на атомы. Превращение атома водорода в ион сопровождается затратой энергии U_{H^+} (энтальпия системы уменьшается $\Delta H < 0$), носящей название *потенциала ионизации*. При переходе иона водорода в раствор выделяется теплота его гидратации H_{H^+}. При одновременном восстановлении иона металла сначала затрачивается энергия, соответствующая его теплоте гидратации $H_{\mathrm{Me}^{z+}}$. Затем выделяется энергия, соответствующая потенциалу ионизации $U_{\mathrm{Me}^{z+}}$ при превращении иона в атом. Наконец, при образовании кристаллической решетки из атомов освобождается энергия, соответствующая теплоте сублимации $U_{\text{о}}$ (или $H_{\text{о}}$).

Таким образом:

$$\Delta G^{\circ} = -z\left(-\frac{1}{2}E_{\text{д}} - U_{\text{H}^+} + H_{\text{H}^+} - H_{\text{Me}^{z+}} + U_{\text{Me}^{z+}} + U_{\text{o}}\right). \qquad (8.38)$$

Три первые члена в уравнении (8.38) относятся к водороду и, следовательно, одинаковы при реакциях со всеми элементами. Поэтому стандартный потенциал металла или металлоида определяется последними тремя членами уравнения. Наибольшее влияние на величину ΔG° оказывает потенциал ионизации. Чем благороднее металл, тем выше его потенциал ионизации, т.е. тем труднее вырвать из его атомов электроны.

Теплота гидратации иона зависит от его заряда и радиуса. Чем меньше потенциал ионизации и чем больше теплота гидратации, тем легче металл переходит в раствор. Так, наибольшим стандартным потенциалом характеризуется литий – металл с малым потенциалом ионизации. Из-за малого радиуса литий имеет сильное электрическое поле и поэтому энергично притягивает дипольные молекулы воды, что сопровождается значительным выделением тепла (гидратации). Литий, таким образом, наименее благородный металл. Наиболее благородные металлы располагаются в конце ряда напряжений.

Склонность некоторых металлов образовывать поверхностные пленки может изменить положение металла в ряду напряжений. Эти пленки сдвигают измеряемый потенциал в положительном направлении. О металле, находящемся в таком состоянии, говорят, что он пассивен. Например, Cr в ряду напряжений расположен рядом с Zn, но во многих водных растворах, насыщенных воздухом, из-за образования на его поверхности пассивной пленки, по окислительным свойствам ближе к серебру. Находясь в паре с железом, хром становится катодом и ускоряет коррозию железа. В активном состоянии, например, в HCl, происходит переполюсовка, и Cr становится анодом по отношению к железу.

8.3.7. Термодинамика процессов электрохимической коррозии металлов

Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания процессов электрохимической или химиче-

ской коррозии металлов определяется знаком изменения свободной энергии процесса. Процесс электрохимической коррозии термодинамически возможен при соблюдении условия:

$$\Delta G_T = -nE_T\mathrm{F} < 0\,, \qquad (8.39)$$

где ΔG_T – изменение энергии Гиббса, Дж; n – число электронов или химических эквивалентов, участвующих в реакции; $E_T = (\varphi_к)_{обр} - (\varphi_а)_{обр}$ – ЭДС гальванического (или микрогальванического) элемента, в котором обратимо осуществляется данный коррозионный процесс; $(\varphi_к)_{обр}$ – обратимый потенциал катодной реакции в данных условиях; $(\varphi_а)_{обр} = (\varphi_{Me})_{обр}$ – обратимый потенциал металла (анода) в данных условиях.

Самопроизвольное протекание электрохимического коррозионного процесса возможно, если обратимый (равновесный) потенциал анодной реакции ионизации металла $(\varphi_{Me})_{обр}$ окажется отрицательнее обратимого потенциала какой-либо катодной реакции (например, восстановления кислорода $(\varphi_{O_2})_{обр}$):

$$(\varphi_{Me})_{обр} < (\varphi_{O_2})_{обр}\,.$$

Установившийся в этом случае стационарный потенциал системы займет промежуточное положение:

$$(\varphi_{Me})_{обр} < \varphi_{кор} < (\varphi_{O_2})_{обр}\,. \qquad (8.40)$$

Это означает, что для электрохимического растворения металла необходимо присутствие в электролите окислителя – деполяризатора, обратимый окислительно-восстановительный потенциал которого положительнее обратимого потенциала металла в данных условиях. В этом случае $E_T > 0$, а $\Delta G_T < 0$, т.е. чем больше ЭДС любого гальванического элемента, тем больше термодинамическая возможность протекания его суммарной реакции.

8.3.8. Диаграммы Пурбе

Для установления границ термодинамической возможности протекания электрохимической коррозии металлов обычно используют диаграммы Пурбе (диаграммы состояний системы металл–вода), которые дают информацию о термодинамическом равнове-

сии между металлом, его ионами в растворе или нерастворимыми продуктами реакции, для разных электродных потенциалов φ (в вольтах по водородной шкале) металла и различных pH водного раствора.

На рис. 8.32 показана упрощенная диаграмма «разность потенциалов–pH» для системы железо–вода. Диаграмма состоит из отдельных областей, разграниченных линиями, относящимися к протеканию определенного равновесного процесса.

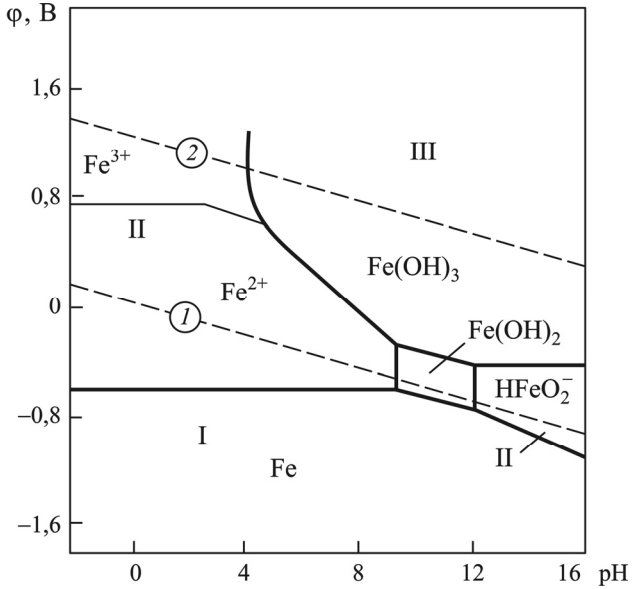


Рис. 8.32. Упрощенная диаграмма φ–pH для системы Fe–H_2O при температуре 25 °C

Горизонтальные линии соответствуют реакциям, протекающим без участия ионов H^+ или OH^-, т.е. равновесию, определяемому величиной потенциала и не зависящему от pH:

$$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-.$$

Вертикальные линии указывают на реакции с участием ионов H^+ или OH^-, но без участия электронов, т.е. равновесия, не зависящие от потенциала:

$$Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+.$$

Непрерывные линии определяют границы участков термодинамической устойчивости (I), коррозии (II) и пассивности (III) железа при разных значениях потенциала и pH. Все наклонные линии соответствуют равновесию процессов окисления и восстановления, зависящих от pH.

Наклонная (пунктирная) линия 1 выражает равновесный потенциал водородного электрода в зависимости от pH, линия 2 – равновесный потенциал кислородного электрода. Потенциал как водородного, так и кислородного электрода уменьшается на 0,059 В или 59 мВ при возрастании pH на единицу. Между пунктирными линиями 1 и 2 находится область термодинамической устойчивости воды, ниже линии 1 происходит восстановление воды с выделением водорода, выше линии 2 – окисление воды с выделением кислорода.

На практике обычно требуется поддерживать несколько больший потенциал, чем соответствующий линии 2 для обеспечения выделения кислорода, и несколько меньший, чем соответствующий линии 1 для обеспечения выделения водорода. Этот дополнительный сдвиг потенциала (или *перенапряжение*) для всех металлов различен, а для данного металла зависит от свойств окружающей среды, поверхностных пленок и состояния поверхности.

Приведенная диаграмма указывает на существование двух областей коррозии железа: одной, где образуются ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} (в средах с pH < 9) и другой, где возникают ионы гипоферрита $HFeO_2^-$ (в сильнощелочных средах).

С помощью диаграммы Пурбе можно определить, при каких значениях pH и потенциала могут наступить коррозия или полное пассивное состояние металла, какой состав имеют образующиеся оксиды и гидроксиды, при каких условиях возможна электрохимическая защита металла.

8.3.9. Кинетика электрохимических процессов коррозии

Явления поляризации и деполяризации. При погружении металла в электролит в начальный момент катодные и анодные участки гетерогенной поверхности характеризуются энергией, определяемой величиной их стандартных потенциалов. В этот момент коррозионный ток по закону Ома равен:

$$i_{\text{корр}} = \frac{\varphi_{\text{к}}^{\circ} - \varphi_{\text{а}}^{\circ}}{R}, \qquad (8.41)$$

где $\varphi_{\text{к}}^{\circ}$ и $\varphi_{\text{а}}^{\circ}$ – начальные потенциалы катода и анода (до замыкания цепи); R – омическое сопротивление системы, связанное с затруднениями, возникающими при прохождении электронов через кристаллическую решетку металла или ионов через раствор.

После замыкания цепи (погружения в электролит) коррозионный ток быстро падает вследствие выравнивания энергии (потенциала) на всей поверхности металла в системе металл–электролит и с течением времени становится постоянным. Установившемуся состоянию системы отвечает стационарный потенциал металла. Так как сопротивление R в этом случае очень мало и постоянно, то уменьшение силы коррозионного тока можно объяснить смещением начальных значений потенциалов, т.е. уменьшением их разности.

Изменение (сближение) потенциалов и уменьшение их разности, приводящее к уменьшению силы тока, протекающего через электрод, и, следовательно, скорости коррозии, называется *поляризацией*. Поляризация является следствием отставания электродных процессов (на аноде и катоде) от перетока электронов по проводнику в коррозионном элементе. Вещества, добавление которых препятствует поляризации или уменьшает ее на аноде или катоде, являются *деполяризаторами* (D) (например, ионы Cl^{-}, затрудняющие наступление анодной пассивности металлов). Уменьшение поляризуемости электродов (например, перемешиванием электролита) называется *деполяризацией*.

Поляризация является желательным явлением в коррозионных процессах, так как электроды на поверхности металла короткозамкнуты, омическое сопротивление их невелико, и, следовательно, без поляризационных затруднений (сопротивлений) коррозия протекала бы очень интенсивно.

Любая электрохимическая (электродная) реакция протекает как минимум в три взаимосвязанных стадии:

а) подвод реагентов к поверхности электрода;

б) собственно электрохимическая реакция, способствующая переносу заряженных частиц (электронов или ионов) через границу

раздела фаз, и которая может включать в себя и химические реакции;

в) отвод продуктов реакции от электрода.

Все три стадии протекают с различными скоростями, и наиболее медленная лимитирует (контролирует) всю реакцию. Так как коррозионные элементы металлической поверхности являются короткозамкнутыми микроэлементами, то движение электронов в металле не является лимитирующей стадией. Движение ионов в электропроводящем растворе обычно также не замедляет процесс коррозии из-за очень малого расстояния между микроэлектродами. Следовательно, лимитирующими стадиями могут быть или реакции анодного окисления (растворения) металла (анодный контроль), или реакции катодного восстановления окислителя (катодный контроль), или те и другие одновременно (смешанный контроль).

Анодный процесс выхода ионов металла в электролит отстает от перетока электронов от анода к катоду, что приводит к смещению равновесного состояния анодной реакции (8.24) в сторону ионизации, уменьшает отрицательный заряд на поверхности анода и делает его потенциал положительнее.

Катодный процесс ассимиляции (связывания) электронов ($D + ze^- \rightarrow Dze^-$) отстает от поступления на катод электронов, что приводит к увеличению отрицательного заряда на поверхности электрода и делает потенциал катода отрицательнее.

Особенностью обеих реакций является перенос носителей заряда (катиона металла или электрона) через двойной электрический слой из одной фазы в другую. Такой переход заряженной частицы связан с преодолением энергетического барьера, величина которого зависит от электродного потенциала. Изменение потенциала электрода, т.е поляризация, из-за изменения отвода и подвода зарядов к границе раздела фаз металл–электролит приводит к нарушению равновесия электродной (катодной или анодной) реакции и изменению ее скорости.

В зависимости от причин, вызывающих поляризацию, различают ее основные два вида: концентрационную и активационную поляризацию.

1. *Концентрационная поляризация* – смещение потенциала электрода вследствие изменения концентрации ионов металла в приэлектродном (диффузионном) слое при прохождении тока. Напри-

мер, вокруг осадка металла на катоде на некоторых его участках происходит обеднение раствора ионами металла (нарастает *концентрационная поляризация катода*), вследствие чего ток на катоде перераспределяется, и металл начинает осаждаться на тех участках катода, у которых концентрация раствора выше.

Повышенная концентрация ионов H^+ у поверхности катода способствует их разрядке и усиливает растворение металла с анода. При значительном повышении концентрации ионов H^+ процесс может перейти в обычное растворение металла в кислоте.

Замедленность диффузии ионов металла от поверхности анода в объем раствора приводит к возникновению *концентрационной поляризации анода*.

Концентрационная поляризация на аноде смещает потенциал электрода в направлении, противоположном направлению изменения потенциала при катодной поляризации.

2. *Активационная поляризация* является следствием замедленности электродной реакции, т.е. тем, что для начала электрохимической реакции на электроде требуется энергия активации, необходимая для существенной перестройки структуры реагирующих частиц в ходе реакции. Частицы, энергия которых больше или равна энергии активации, называются активными. Скорость электрохимических реакций, как и химических, может быть увеличена повышением температуры и применением катализатора. При повышении температуры растет доля активных молекул, при применении катализатора снижается энергия активации. Энергия активации может быть снижена и изменением потенциала электрода по сравнению с его равновесным значением на величину, необходимую для начала реакции.

Примером активационной поляризации может служить реакция восстановления гидратированных ионов водорода на катоде:

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_{адс} + H_2O.$$

В результате разряда на металлическом электроде гидратированный ион водорода превращается в адсорбированный атом водорода, который, соединяясь с другим атомом, образует молекулу, удаляющуюся вместе с другими в виде газовых пузырьков из зоны реакции. Ввиду большой подвижности ионов водорода стадия подвода обычно не лимитирует реакцию. Скорость процесса восста-

новления определяется стадией разряда, скорость которой может меняться в зависимости от природы металла, плотности тока и окружающей среды.

Активационная поляризация для этого процесса называется *водородным перенапряжением* или *перенапряжением выделения водорода*. Активационная поляризация имеет место и при разряде ионов OH^- на аноде с выделением кислорода:

$$2OH^- \rightarrow ½\ O_2 + H_2O + 2e^-.$$

Эта поляризация называется *перенапряжением выделения кислорода*. Если ясна причина, вызывающая поляризацию, то вместо термина поляризация часто употребляют термины *электродное перенапряжение* или просто *перенапряжение*.

Перенапряжением называют отклонение потенциала от равновесного значения, показывающее затрудненность электродного процесса, либо одной из его стадий. Затрудненность отдельных стадий электродного процесса характеризуется соответствующими перенапряжениями: $\eta_и$ – перенапряжение реакции ионизации; $\eta_р$ – перенапряжение химической реакции; $\eta_д$ – перенапряжение стадии переноса (диффузии), когда наиболее затруднена доставка или отвод участников реакции взаимодействия.

Значения $\eta_и$ и $\eta_р$ можно рассчитать по известному уравнению Тафеля:

$$\eta = \pm(a + b \lg j), \tag{8.42}$$

а перенапряжение диффузии – по уравнению:

$$\eta_д = \mathrm{R}T / (n\mathrm{F}) \cdot \lg(1 + j / j_{пр}), \tag{8.43}$$

где j – плотность тока электродной реакции при данном значении потенциала, А/м^2; $j_{пр}$ – предельная плотность тока диффузии, соответствующая максимальной скорости электродного процесса при данных условиях, А/м^2, определяется из уравнения:

$$j_{пр} = n\mathrm{F}C_{ок}D / \delta, \tag{8.44}$$

где $C_{ок}$ – концентрация окислителя в растворе электролита; D – коэффициент его диффузии, δ – толщина диффузионного слоя.

Знак «+» относится к анодному перенапряжению, а знак «–» к катодному. Константа b зависит от природы реакции, и температуры и при 298 К обычно имеет значение 0,1–0,12. Константа a зависит от природы реакции, материала электрода (для свинца a = 1,56, для кадмия a = 1,4, для цинка a = 1,24, для меди a = 0,87, для железа a = 0,7, для платины a = 0,1), состояния его поверхности, состава раствора и температуры, т.е. характеризует степень неравновесности данного электрода и при плотности тока, равной единице j = 1, равна перенапряжению.

Электрохимический процесс коррозии обычно в большей степени тормозится поляризацией катода. Поэтому коррозионные процессы усиливаются под действием всех факторов, препятствующих катодной поляризации и вызывающих, как принято говорить, *деполяризацию* катода. Реакции катодной деполяризации протекают при взаимодействии избыточных электронов с катионами водорода или металла, анионами кислот, нейтральными молекулами (кислородом, пероксидом водорода), нерастворимыми оксидами и гидроксидами или с органическими соединениями. Деполяризация может осуществляться одновременно разными процессами, происходящими параллельно. Наиболее медленной стадией в этих процессах является разрядка катионов (полная или частичная), повышение отрицательного заряда анионов или ионизация молекул окислителя.

К основным катодным реакциям относятся водородная и кислородная деполяризация:

$$H^+ + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}\, H_2; \qquad O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-.$$

Водородная деполяризация характерна для коррозии электроотрицательных металлов в кислых средах, а также в нейтральных средах металлов, имеющих большое отрицательное значение потенциала. Равновесный потенциал разряда ионов водорода зависит от pH:

$$\varphi_{H^+/H_2} = -0,059\text{pH}\,.$$

Кислородная деполяризация характерна для коррозии всех металлов, в том числе и электроотрицательных, в нейтральных и щелочных средах. Это наиболее распространенный тип коррозионного процесса, который также зависит от кислотности среды:

$$\varphi_{O_2/OH^-} = 1,23 - 0,059\text{pH}\,.$$

Коррозионные диаграммы. Кинетические зависимости интенсивности анодного и катодного процессов от электродного потенциала описываются уравнениями:

$$j_a = K_a \exp(+\beta n\text{F}\varphi_{кор} / \text{R}T)\,, \qquad (8.45)$$

$$j_к = K_к C_{ок} \exp(-\alpha n\text{F}\varphi_{кор} / \text{R}T)\,, \qquad (8.46)$$

где j_a и $j_к$ – плотности тока анодного и катодного процесса соответственно; K_a и $K_к$ – константы скорости анодной и катодной реакций; α и β – коэффициенты переноса в катодном и анодном процессах ($\alpha + \beta = 1$); $C_{ок}$ – концентрация восстанавливающегося окислителя в растворе электролита; $\varphi_{кор}$ – стационарный потенциал корродирующего металла.

Эти уравнения кинетики можно представить в виде поляризационных коррозионных диаграмм (рис. 8.33), отражающих изменение потенциала при протекании тока. Скорость коррозии может быть выражена силой тока *i*, плотностью тока *j* или логарифмом плотности тока lg *j*.

На рис. 8.34 представлена наиболее удобная и наиболее употребимая коррозионная диаграмма Эванса, где по оси ординат откладывают отрицательные значения потенциала, а по оси абсцисс – значения плотности анодного и катодного токов, независимо оттого, что они имеют противоположное направление. На диаграмме указаны начальные (стандартные) значения электродных потенциалов. При замыкании цепи и прохождении тока через коррозионную систему наблюдается анодная $\Delta\varphi_a$ и катодная $\Delta\varphi_к$ поляризация и устанавливается общее значение потенциала φ_x.

Пересечение анодной *1* и катодной *2* кривых соответствует на оси абсцисс максимальной плотности тока коррозии j_{max}. При наличии сопротивления ($R \neq 0$), когда, например, анодный и катодный участки разделены, наблюдается омическое торможение $\Delta\varphi_R = j_R R$. В этом случае j_{max} не достигается и коррозия протекает со скоростью j_R.

Подобные коррозионные диаграммы позволяют определять тормозящую (контролирующую) стадию процесса, что очень важно при выборе метода защиты от коррозии.

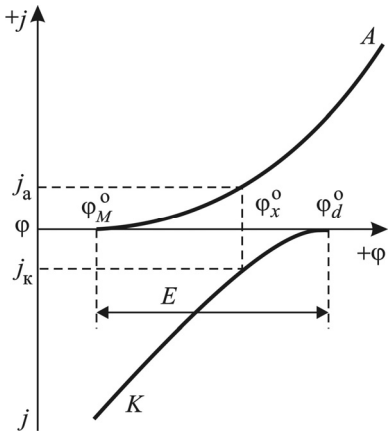


Рис. 8.33. Простейшая поляризационная диаграмма, отражающая изменение потенциала при протекании тока: кривая *A* отражает кинетику ионизации металла (анодная кривая), кривая *K* – кинетику восстановления деполяризатора (катодная кривая)

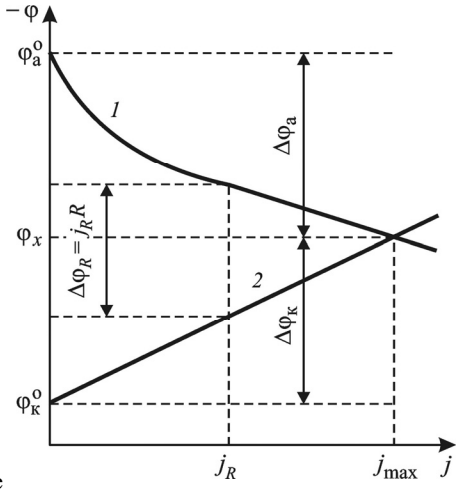


Рис. 8.34. Диаграмма Эванса: *1* – анодная кривая, *2* – катодная кривая; плотность тока коррозии ($j_{кор} = j_{max}$) отвечает потенциалу коррозии φ_x, когда $j_a = j_к$

Значительная поляризация процесса видна из большой величины наклона, соответствующей поляризационной кривой. Пологая кривая указывает на слабую затрудненность реакции. Например, при значительной анодной поляризации и малой величине катодной поляризации потенциал коррозии $\varphi_{кор}$ близок к катодному потенциалу $\varphi_к$ до прохождения тока. Если $\varphi_a >> \varphi_к$, то коррозия протекает с анодным торможением, если $\varphi_к >> \varphi_a$, то коррозия протекает с катодным контролем. В случае $\varphi_к \approx \varphi_a$ имеет место смешанный контроль. Типичные поляризационные (коррозионные) диаграммы представлены на рис. 8.35.

При коррозии с *катодным контролем* ($\varphi_к >> \varphi_a$) тормозящими факторами являются:

1) замедленность реакции восстановления (перенапряжения ионизации) молекул кислорода; диаграмма (рис. 8.35,*а*) соответствует коррозии в хорошо перемешиваемых нейтральных средах;

2) замедленность реакции разряда иона водорода (перенапряжения водорода); диаграмма (рис. 8.35,*б*) отражает процесс коррозии железа, цинка и других металлов в кислых средах;

3) замедленность диффузии кислорода; диаграмма (рис. 8.35,*в*) характерна для коррозии в перемешиваемых нейтральных растворах для железа, цинка и других металлов.

При *смешанном катодно-анодном контроле* ($\varphi_к \approx \varphi_a$, $R \neq 0$) диаграмма (рис. 8.35,*г*) характерна для коррозии железа, сталей, алюминия и других металлов в пассивном состоянии.

При *смешанном катодно-омическом контроле* ($\varphi_к >> \varphi_a$, $R \neq 0$) диаграмма (рис. 8.35,*д*) характеризует процесс коррозии в условиях пространственно разделенных катодных и анодных участков металла в среде с низкой электропроводностью (например, коррозия подземного трубопровода).

При *смешанном катодно-анодно-омическом контроле* ($\varphi_к \approx \varphi_a$, $R \neq 0$) диаграмма (рис. 8.35,*е*) характерна для металлов, склонных к

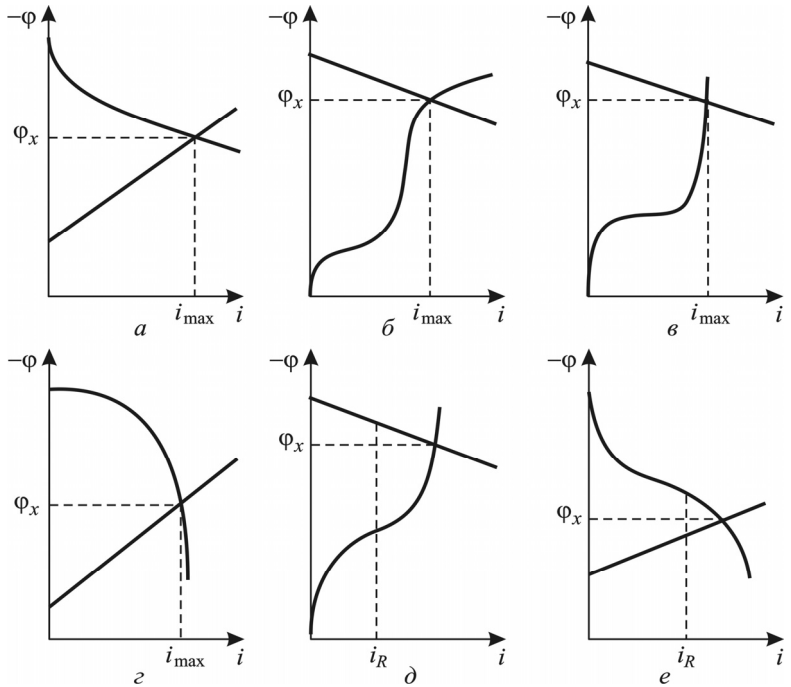


Рис. 8.35. Поляризационные диаграммы для основных практических случаев контроля электрохимических коррозионных процессов: катодный контроль при основной роли перенапряжения ионизации кислорода (*а*), диффузии кислорода (*б*) и перенапряжения водорода (*в*); смешанный анодно-катодный (*г*), катодно-омический (*д*) и катодно-анодно-омический (*е*) контроль

пассивации при большом омическом сопротивлении электролита (например, атмосферная коррозия конструкций из коррозионностойких сталей).

Пассивность металла. Пассивностью металла называется состояние его повышенной коррозионной устойчивости в агрессивной среде, вызванное торможением анодного процесса ионизации металла в определенной области потенциала. С позиций термодинамики смещение потенциала электрода в положительную сторону должно приводить к возможности протекания электрохимической реакции растворения металла, но в действительности этого не происходит. Пассивность является следствием образования на поверхности металла оксидных или иных защитных слоев.

Очень многие металлы и сплавы (на основе железа, никеля, хрома, титана, молибдена, алюминия и др.) в той или иной степени склонны к пассивированию во многих агрессивных средах, что определяет их коррозионную стойкость в естественных условиях. Склонность к пассивации наиболее ярко выражена у переходных металлов, что связано с их особыми химическими и адсорбционными свойствами.

Металлы могут быть запассивированы или поляризацией их внешним анодным током (анодная пассивация) или введением в агрессивную среду подходящего окислителя (химическая пассивация). Введенные в электролит (агрессивную среду) окислители играют двойную роль в коррозионных процессах. С одной стороны, они могут восстанавливаться и этим ускорять коррозию металла, с другой (для металла, склонного к пассивированию), – вызвать пассивирование металла и резкое торможение коррозии. Введением в твердый раствор слабо пассивирующихся металлов (например, железо) даже в небольших количествах сильно пассивирующихся элементов (кремний или хром) можно получить сплав, близкий по коррозионной стойкости к стойкости легирующего элемента.

Вещества или процессы, вызывающие в определенных условиях (в нейтральных растворах, в воде и водных растворах солей) наступление пассивного состояния металлов, называют *пассивирующими факторами* или *пассиваторами*. Пассивирующим фактором является анодная поляризация (анодное окисление металла). Пассиваторами являются неорганические окислители, например, HNO_3, $NaNO_3$, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, аэрированные водные среды и др.

Пассиваторы непосредственно или в виде продуктов реакции блокируют анодные и катодные участки поверхности металла, повышая ее потенциал. Их большое сродство к металлу сочетается с высокой энергией активации образования веществ с новой кристаллической решеткой (хемосорбция). Так, кислород при хемосорбции пассивирует поверхность, образуя защитную оксидную пленку.

Механизм явления пассивации достаточно сложен, и для его объяснения предложено множество теорий. Наибольшее распространение получили пленочная, адсорбционная и адсорбционно-пленочная. Согласно пленочной гипотезе пассивное состояние наступает в результате образования на поверхности металла защитной оксидной пленки. По адсорбционной гипотезе происходит насыщение валентностей поверхностных атомов металла вследствие образования химических связей с адсорбирующимися атомами кислорода или других окислителей. Наиболее обоснованной считается адсорбционно-пленочная теория, в соответствии с которой пассивное состояние связано с перестройкой поверхностного слоя металла в результате взаимодействия металла с водным раствором электролита. Наиболее активные поверхностные ион-атомы металла обволакиваются (гидратируются) полярными молекулами воды, образуя адсорбированные поверхностные комплексы $[Me_m(H_2O)]_{адс}$. В таком комплексе молекулы воды связаны, с одной стороны, с ион-атомами металла, а с другой – с компонентами раствора. Если прочность связи с компонентами раствора достаточно велика, то нарушается связь ион-атома металла с кристаллической решеткой, и он переходит в раствор в виде гидратированного катиона, оставляя на поверхности освободившиеся электроны, т.е. происходит активное растворение металла.

При смещении электродного потенциала металла в сторону положительных значений происходит упрочнение адсорбционной связи (в результате хемосорбции), что приводит к разрыву связей в молекуле воды (имеет место диссоциативная адсорбция). При этом кислород воды прочно связывается с поверхностным ион-атомом металла и теряет связь с водородом:

$$[Me(H_2O)]_{адс} \rightarrow MeO + 2H^+ + 2e^-.$$

В итоге поверхностные ион-атомы металла, связанные с адсорбированным кислородом, утрачивают реакционную способность, и металл переходит в пассивное состояние. По рассмотренному механизму пассивирующее воздействие на металл оказывает *кислород молекул воды*, а окислитель, восстанавливаясь на поверхности металла, лишь смещает его потенциал в сторону положительных значений, способствуя тем самым процессу пассивации.

Пассивация начинается с наиболее активных участков металлической поверхности (углы и ребра кристаллической решетки, выходы дислокаций и др.), где, прежде всего, адсорбируются атомы кислорода, блокирующие на них процесс ионизации и образующие вначале несплошной пассивирующий монослой. По мере накопления на пассивирующейся поверхности адсорбированного кислорода происходит образование сплошной оксидной пленки.

При изменении внешних условий металл может снова перейти в активное состояние, т.е. депассивироваться. Вещества или процессы, способствующие такому переходу, называются *активаторами* или *депассиваторами*. Депассивация металла может происходить в результате процессов восстановления, механического нарушения пассивного (защитного) слоя, катодной поляризации, действия некоторых активных ионов ($SO_4^{2-}, OH^-, Cl^-, F^-, I^-, Br^-$), повышения температуры среды и др. Например, ионы хлора из-за низкой энергии активации образования хлоридов металла, растворимых в воде, полностью или частично вытесняют и замещают адсорбированные на поверхности металла атомы пассиватора (например, кислорода), препятствуя образованию защитной пассивной пленки, или способствуя ее локальному разрушению и переходу ионов металла в раствор. От характера действия пассиватора и активатора в растворе и соотношения их концентраций зависят периодические переходы поверхности металла из пассивного состояния в активное и наоборот.

Устойчивость пассивного состояния металла часто нарушается при определенной концентрации окислителя или значениях потенциала, превышение которых приводит к увеличению скорости коррозии. Нарушение пассивности (например, сплавов на основе железа, нержавеющих сталей и других металлов) в сильно окислительных средах получило название *перепассивации*. Потенциал, соот-

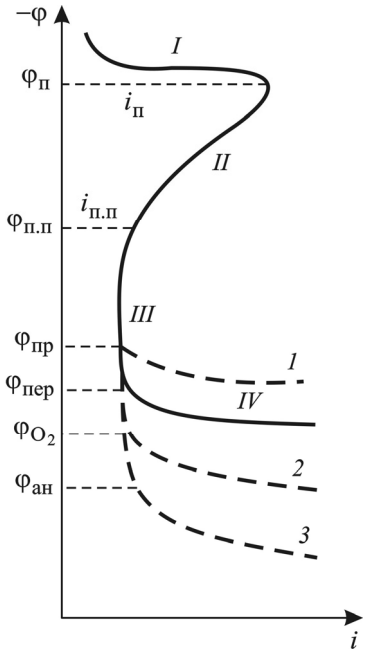


Рис. 8.36. Анодная поляризационная диаграмма

ветствующий переходу металла из пассивного состояния в состояние перепассивации называют *потенциалом перепассивации*.

Причиной перепассивации считают образование в средах с положительным окислительно-восстановительным потенциалом у металлов с переменной валентностью оксидов высшей валентности, хорошо растворимых в данной среде. Способствуют перепассивации повышение температуры среды и увеличение концентрации в растворе окислителя. Затормозить перепассивацию можно смещением потенциала металла в отрицательную сторону. Это достигается уменьшением концентрации окислителя в среде или добавлением восстановителя или катодной поляризацией металла от внешнего источника постоянного тока.

Кинетика анодных процессов при пассивации металлов наглядно видна из анализа зависимости между плотностью анодного тока и потенциалом электрода, представленной на рис. 8.36 в виде анодной поляризационной кривой (поляризационной диаграммы).

Диаграмма имеет четыре характерных участка:

I – область активного растворения, где металл переходит в ионное состояние.

II – область формирования пассивного состояния, начало которого характеризуется потенциалом пассивации ($\varphi_п$) и плотностью тока ($j_п$). Наблюдаемое здесь замедление скорости растворения может быть вызвано образованием оксида или гидроксида металла:

$$\mathrm{Me} + m\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{MeO}_m + 2m\mathrm{H}^+ + me^- ;$$

$$\mathrm{Me} + m\mathrm{OH}^- \rightarrow \mathrm{Me(OH)}_m + me^- .$$

III – область пассивного состояния, наступающего при достижении потенциала полной пассивности ($\varphi_{пп}$), характеризуемого плотностью тока полной пассивности.

Если в коррозионной среде присутствуют ионы-активаторы (например, Cl^-, Br^-, I^-), то при некотором потенциале $\varphi_{пр}$, называемого потенциалом «пробоя» или питтингообразования, происходит пробой пассивной пленки, ведущий к локальному анодному растворению (точечной коррозии) или питтингу. Это наблюдается на всем участке кривой *1*. Изменив потенциал анода в сторону отрицательнее потенциала $\varphi_{пр}$, можно заставить металл вновь запассивироваться внутри питтингов и прекратить активное локальное растворение.

IV – область перепассивации (нарушение пассивности), которой отвечает потенциал перепассивации ($\varphi_{пер}$). В этой области пленка на некоторых металлах (железо, хром и др.) окисляется с образованием оксидов высших валентностей, растворимых в данных условиях и, следовательно, не обладающих пассивирующими свойствами. После растворения пленки начинает растворяться и металл. При этом железо, например, в активной области (участок *I*) переходит в раствор в виде Fe^{2+}, а в области перепассивации – в виде Fe^{3+}. Соответственно хром в виде Cr^{3+} и Cr^{6+}.

Если перепассивация для металла не характерна, то смещение потенциала в положительную сторону может вызвать выделение кислорода (кривая *2*) по реакциям:

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2 \uparrow \quad \text{(для кислой среды);}$$

$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + 4e^- + O_2 \uparrow \quad \text{(для щелочной среды).}$$

Началу этого процесса отвечает потенциал выделения кислорода φ_{O_2}). Дальнейшее смещение потенциала в положительную сторону вызывает протекание процесса анодирования (кривая *3*) – образование толстого (до 200 мкм) пористого слоя оксида (на Al, Ti); этому процессу соответствует потенциал анодирования ($\varphi_{ан}$).

Интервал пассивного состояния от значения потенциала $\varphi_{пп}$ до $\varphi_{пер}$ играет важную роль в анодной защите металла и должен быть как можно шире, а плотности токов $j_п$ и $j_{п.п}$ – как можно меньшими. Регулировать эти характеристики коррозионного процесса можно, например, путем введения легирующих добавок.

Особенности коррозии конструкционных материалов в пароводяной среде. В водоохлаждаемых реакторах в качестве теплоносителя используют воду так называемых высоких параметров, т.е. при высоком давлении (до 160 атм) и температурах (150–360 ºС). Химический потенциал кислорода в водяном паре много меньше химического потенциала кислорода воздуха. Поэтому химический и фазовый состав окалины одних и тех же материалов, полученных в водяном паре и на воздухе, могут отличаться друг от друга. Если металлы образуют с кислородом несколько химических соединений, отличающихся друг от друга степенью окисления данного материала, то на воздухе, как правило, образуется гетерофазная окалина, а в водяном паре – однофазная, так как высшие оксиды в этих условиях термодинамически нестабильны. Например, при окислении железа на воздухе при температуре выше 570 °С окалина состоит из трех фаз (вюстита, магнетита и гематита), а под действием водяного пара при температурах до ~500 °С – из магнетита (Fe_3O_4), в интервале от 500 °С до 700 °С – из двух фаз (FeO и Fe_3O_4), а выше 700 °С – только из вюстита (FeO).

Различие в составе среды сказывается как на механических свойствах окалины, так и на сцепляемости с подложкой. Окалина, образованная на железе в водяном паре при высокой температуре и состоящая исключительно из вюстита, имеет высокую пластичность и благодаря этому хорошо прилегает к металлу.

Сплавы в пароводяной среде, как правило, окисляются избирательно. Вследствие очень малого парциального давления кислорода в водяном паре, на поверхности сплава образуется оксид только его наименее благородного компонента. Такая однофазная окалина обладает, как правило, хорошими защитными свойствами.

В паровых котлах, паропроводах, теплообменниках и других устройствах, выполненных из углеродистых и низколегированных сталей, при температуре стенок $T < 450$ °С создаются условия для протекания пароводяной коррозии поверхности металла в соответствии с реакцией:

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 . \qquad (8.47)$$

Образующийся магнетит растворяется в воде или откладывается на внутренней поверхности трубы. Одновременно происходит ее

наводороживание. При $T > 450$ °С происходит дальнейшее взаимодействие между железом и водяным паром по реакции:

$$Fe + H_2O \rightarrow FeO + H_2, \quad (8.48)$$

$$3FeO + H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + H_2. \quad (8.49)$$

При температурах $T > 700$ °С взаимодействие происходит в основном по реакции (8.48). С повышением температуры пароводяной среды скорость роста магнетитовых отложений в результате окисления металла увеличивается, что ухудшает теплопередачу и вызывает как равномерную, так и локальную коррозию. Локальный характер разрушения поверхности (язвы) вызывается частичным разрушением защитных пленок вследствие высоких тепловых нагрузок и частых теплосмен и проявляется преимущественно вблизи мест сварки, в переходных зонах между прямоточными участками, входными змеевиками пароперегревателей и других участков поверхности, где возникает градиент температур.

Скапливающийся в стали водород частично «молизуется» – образует газовые полости, снижая механическую прочность стали и способствуя ее охрупчиванию. Взаимодействие с примесями, содержащимися в металле, снижает растворимость водорода в аустените и приводит к образованию новых фаз, которые выделяются в порах и несплошностях, преимущественно по границам зерен. При высоких температурах и давлениях водород в присутствии водяного пара вступает во взаимодействие с углеродом, находящимся в карбидах:

$$4H + Fe_3C \leftrightarrow 3Fe + CH_4. \quad (8.50)$$

Это приводит к обезуглероживанию стали. Образующийся метан, располагаясь по границам зерен, охрупчивает металл. Повышение температуры сдвигает реакцию влево, так как реакция носит экзотермический характер, способствуя науглероживанию стали. Повышение давления способствует сдвигу равновесия реакции вправо, т.е. в направлении увеличения содержания метана в газовой фазе.

Для предупреждения пароводяной коррозии материала оборудования проводят комплекс мероприятий с учетом конструктивных особенностей, параметров протекающего пароводяного потока и условий эксплуатации. Основной целью противокоррозионной за-

щиты является получение и сохранность защитных пленок на металле путем максимального исключения факторов, нарушающих целостность пленок.

Влияние внутренних и внешних факторов на процессы электрохимической коррозии. Скорость и характер процесса электрохимической коррозии металла зависят от многих факторов, действующих одновременно.

К *внутренним факторам* относят факторы, связанные с физико-химической природой металла (термодинамическая устойчивость в определенных средах, положение в периодической системе элементов Д.И. Менделеева), его составом, структурой, состоянием поверхности, напряжением в металле и др.

К *внешним факторам* относят факторы, связанные с физико-химической природой и составом коррозионной среды (pH раствора, состав и концентрация нейтральных растворов, наличие замедлителей или ускорителей коррозии) и условиями протекания коррозии (температура, давление, скорость движения среды, внешняя поляризация, действие ультразвука и облучения). Если внутренние факторы характеризуют лишь возможность данного вида коррозии, то внешние обусловливают механизм и кинетику конкретного процесса коррозии. Рассмотрим основные из них.

Термодинамическая устойчивость металла, критерием которой является величина его стандартного электродного потенциала, определяет возможность или невозможность противостоять коррозионному воздействию агрессивной среды, но не определяет скорость коррозионного процесса. Металл, неустойчивый в одних условиях, может оказаться устойчивым в других, что может быть вызвано торможением термодинамически вероятных процессов образующимися вторичными труднорастворимыми продуктами коррозии, пассивными пленками и другими факторами. Одни и те же факторы в зависимости от условий могут по-разному влиять на изменение движущей силы (термодинамическую неустойчивость) и торможение коррозионного процесса, увеличивая или уменьшая его скорость.

Положение металла в периодической системе элементов Д.И. Менделеева также не позволяет однозначно охарактеризовать его коррозионную стойкость в окружающей среде. Тем не менее

наблюдаются определенные закономерности, аналогичные законам изменения химических свойств.

Наименее устойчивыми против коррозии являются щелочные и щелочноземельные металлы, находящиеся в левых подгруппах I и II групп таблицы. Наиболее коррозионностойкие металлы находятся внизу группы VIII (Os, Ir, Pt) и в группе I B (Au). В левых подгруппах IV, V и VI групп находятся легко пассивирующиеся металлы, причем склонность к пассивации у них растет снизу вверх, т.е. с уменьшением их атомного номера. Элементы, не отнесенные к конкретной группе, способны пассивироваться или корродировать в окислительных средах в зависимости от различных внешних факторов.

Состав и структура металлов определяет их склонность к коррозии. Практически все металлы содержат примеси или включения. Если они являются *катодными* по отношению к основе (например, карбид или графит в чугуне), то они усиливают коррозию. *Анодные включения* либо существенно не влияют на коррозионную стойкость, либо приводят к локальной коррозии.

При гомогенной структуре сплава (например, твердый раствор) скорость коррозии по правилу Таммана изменяется скачкообразно по мере добавления количества кратного $n/8$ атомной доли более благородного металла (n – целое число). На рис. 8.37 показаны зависимости коррозионной стойкости сплавов Cu–Au (наблюдается

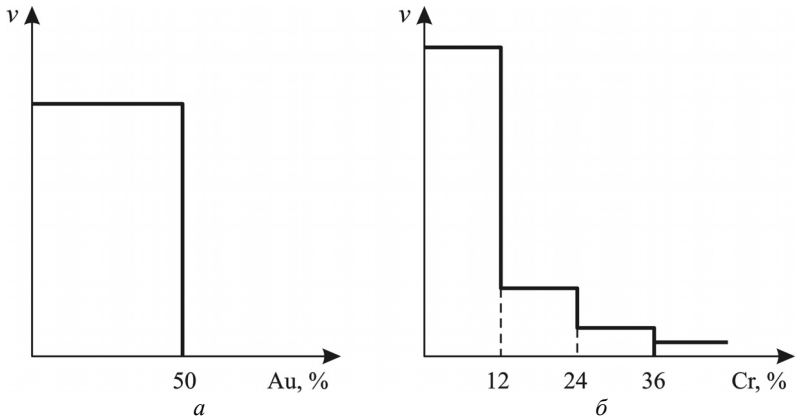


Рис. 8.37. Диаграммы, иллюстрирующие правило Таммана:
а – для сплавов Cu-Au; *б* – для сплавов Fe-Cr; *v* – скорость коррозии

один скачок при $n = 4$) и Fe–Cr при температуре 90 °С в растворе азотной кислоты (наблюдаются три ступени повышения коррозионной стойкости при $n = 1$, $n = 2$ и $n = 3$).

Механизм появления таких порогов устойчивости объясняют возможностью блокирования корродирующего металла атомами более благородного металла. Значение n зависит как от природы элементов, входящих в сплав, так и от условий, в которых работает конструкция.

На процесс коррозии металлов оказывают влияние кристаллическая структура металлов и наличие структурных дефектов. Установлено, что скорость коррозии увеличивается при низкой плотности упаковки атомов в кристаллографической плоскости, неупорядоченности атомов кристаллографической решетки, дефектах ее структуры. При травлении металлографических шлифов зерна с различной кристаллографической ориентировкой травятся с различной скоростью.

Величина зерна практически не влияет на коррозионную стойкость сплава. Существенно влияет на нее состояние поверхности металла. Грубая обработка делает поверхность шероховатой, увеличивая тем самым истинную поверхность и поверхностную энергию (за счет наклепа) металла, увеличивает количество активных центров, на которых, прежде всего, адсорбируются атомы и молекулы среды, способствует скоплению влаги, затрудняет формирование защитных пленок. На гладкой поверхности формируется более плотная и однородная пленка оксидов.

Постоянные и переменные нагрузки, внешние и внутренние напряжения, возникающие в процессе эксплуатации металла, увеличивают его термодинамическую неравновесность и могут существенно изменить его электродный потенциал. Растягивающие напряжения смещают потенциал металла в отрицательную сторону, а растянутые участки становятся анодными по отношению к остальному металлу и растворяются наиболее интенсивно. Сжимающие напряжения смещают потенциал в положительную сторону, и сжимаемые участки становятся катодными. Возникающие напряжения могут вызвать нарушение сплошности защитных пленок и привести к развитию коррозионного процесса.

Из внешних факторов, влияющих на процессы электрохимической коррозии, наиболее важными являются факторы, связанные с

концентрацией и составом коррозионной среды, которые определяют механизм процесса коррозии и влияют на его кинетику. Решающим в этом влиянии является концентрация деполяризаторов, и в первую очередь концентрация водородных ионов, которая характеризуется водородным показателем pH:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+},$$

где C_{H^+} – концентрация ионов водорода в растворе, г-ион/л.

Если pH ≈ 7, то среда считается нейтральной; при pH < 7 среда кислая, а при pH > 7 среда щелочная. При увеличении в растворе концентрации ионов OH^- часть имеющихся ионов H^+ связывается в молекулу H_2O, и величина pH возрастает. Таким образом pH характеризует одновременно и концентрацию ионов OH^- в растворе.

Влияние pH раствора сказывается при электродных реакциях, протекающих на катодных участках с водородной и кислородной деполяризацией. В этих реакциях участвуют ионы как H^+, так и OH^- и изменение pH раствора вызывает усиление или ослабление коррозионного процесса. На анодный процесс ионизации металла изменение pH раствора практически не влияет.

Увеличение концентрации водородных ионов в растворе (уменьшение pH) делает потенциал водородного электрода более положительным, облегчая тем самым катодные процессы деполяризации, что ведет к увеличению скорости коррозии. Однако это справедливо только для кислот, не являющихся одновременно окислителями, например, при коррозии железа в соляной кислоте.

При значительных концентрациях окислительных кислот, например, HNO_3, наступает пассивность ряда металлов (Fe, Al и др.) (рис. 8.38).

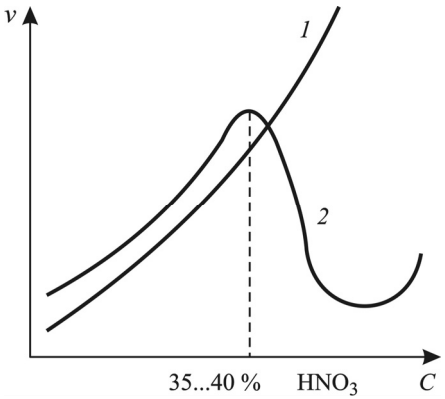


Рис. 8.38. Зависимость скорости коррозии железа от концентрации неокислительной кислоты (HCl, кривая *1*) и окислительной (HNO_3, кривая *2*); *v* – скорость коррозии

По виду зависимости скорости коррозии от pH среды металлы делят на пять основных групп (рис. 8.39):

1) металлы (Ag, Au, Pt), устойчивые в кислой и щелочной средах, скорость коррозии которых не зависит от pH (рис. 8.39,*а*);

2) металлы (Mg, Mn, Fe), нестойкие в кислой среде и недостаточно стойкие в нейтральной среде, но устойчивые в сильно щелочной среде (pH ≈ 14) за счет образования пленок гидроксида (рис. 8.39,*б*);

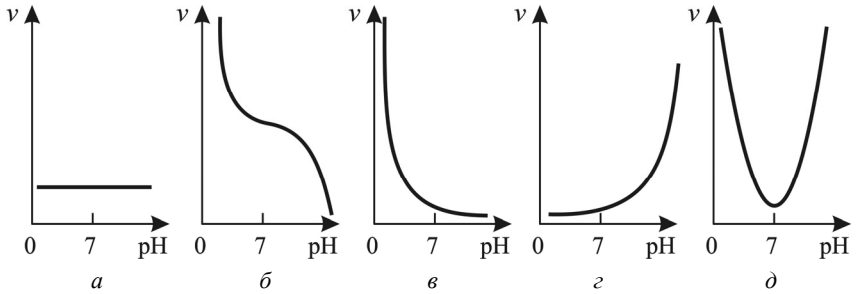


Рис. 8.39. Зависимость скорости коррозии от pH для металлов различных групп

3) металлы (Ni, Co, Cd), неустойчивые в кислотах и устойчивые в нейтральной и щелочной средах (рис. 8.39,*в*);

4) металлы (Ta, Mo, W), устойчивые в кислой среде и неустойчивые в щелочной среде;

5) металлы (Al, Zn, Sn, Pb, Bi, Be, Cu), стойкие только в нейтральной среде за счет образования амфотерных гидроксидных пленок. Такие пленки одинаково хорошо растворяются как в кислой, так и в щелочной среде.

Скорость процесса электрохимической коррозии металлов в растворах солей так же, как и в кислых растворах, зависит от природы растворенной соли и ее концентрации.

Катионы и особенно анионы солей, адсорбируясь на поверхности корродирующего металла, изменяют строение двойного электрического слоя или разрушают пассивную пленку. С увеличением концентрации растворенных в электролите нейтральных солей скорость коррозионного процесса вначале растет до некоторого максимума (рис. 8.40,*а*). Это происходит за счет повышения концентрации анионов, активирующих и облегчающих анодный процесс растворения металла. При дальнейшем увеличении концентрации

нейтральных солей скорость коррозионного процесса уменьшается из-за снижения растворимости кислорода (деполяризатора), что затрудняет протекание катодного процесса (рис. 8.40,*б*).

В зависимости от природы анионов и характера коррозионного процесса с увеличением концентрации соли в электролите одновременно возможно изменение его кислотности, например, при коррозии магния наблюдается увеличение pH, а при коррозии алюминия – уменьшение (рис. 8.40,*в*).

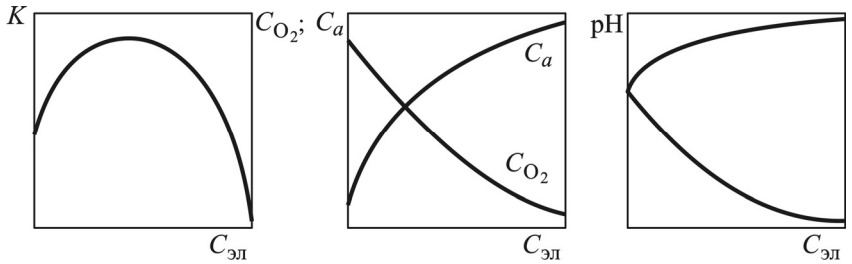


Рис. 8.40. Влияние концентрации электролита на скорость коррозии (*а*), растворимость кислорода C_{O_2}, концентрацию аниона C_a (*б*) и величину pH (*в*)

Изменением состава коррозионной среды можно значительно снизить ее агрессивность. Это достигается *удалением* из среды коррозионно-активных (усиливающих коррозию) веществ и осуществляется следующими способами:

- удалением кислорода деаэрацией раствора паром (кипячением) с последующим добавлением связующих кислород веществ (сульфита натрия Na_2SO_3 или гидразина N_2H_4) или добавлением в него поглотителей кислорода;
- удалением кислот путем нейтрализации раствора щелочью (едким натром NaOH);
- удалением солей из воды, идущей на питание паровых котлов путем обработки ее ионообменными смолами;
- удалением из среды мелких твердых частиц и агрессивных компонентов фильтрацией или абсорбцией.

Скорость коррозионного процесса может быть значительно снижена путем введения в агрессивную среду специальных веществ, называемых замедлителями или ингибиторами коррозии.

Согласно стандарту ISO 9044–1986 *ингибиторами коррозии* (*ИК*) *называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента*. Применение ингибиторов позволяет защищать металл в труднодоступных местах – щелях, зазорах.

Введение в агрессивную среду ингибиторов или ингибирование применяют только в системах с постоянным объемом раствора, например, при защите резервуаров, цистерн, паросиловых установок, при снятии накипи и т.д. Концентрация вводимого ингибитора зависит от состава среды, температуры, pH раствора и др. и должна быть выше определенной величины. Ниже такой концентрации вводимые замедлители могут быть активными деполяризаторами и увеличивать скорость коррозии на локализованных участках. Обычно концентрация ингибиторов колеблется от 0,01 до 1 %.

Ингибиторы действуют путем уменьшения площади активной поверхности или изменения энергии активации коррозионного процесса. В зависимости от способа действия ингибиторы разделяют на адсорбирующиеся и пленкообразующие.

В результате адсорбции ингибитора происходит изменение структуры двойного электрического слоя, в том числе и величины адсорбционного скачка потенциала. Создавая на поверхности фазовые или адсорбционные пленки, пленкообразующие *экранирующие* ингибиторы изолируют металл от электролита.

По механизму тормозящего действия на электрохимический процесс коррозии ингибиторы подразделяются на анодные, катодные и смешанные.

Адсорбируясь на поверхности корродирующего металла, анодные ингибиторы (кислород, нитраты, хроматы, фосфаты, силикаты и др.) тормозят протекание анодного процесса растворения, пассивируя металл.

Катодные ингибиторы могут тормозить отдельные стадии катодного процесса. Например, введение в раствор поглотителей кислорода (Na_2SO_3) снижает скорость коррозии в процессах, идущих с кислородной деполяризацией. Хлориды и сульфиды цинка, введенные в щелочную среду, образуют труднорастворимые гидроксиды $Zn(OH)_2$, которые, осаждаясь на стенках аппарата, изоли-

руют катодные участки поверхности от соприкосновения с раствором.

В процессах, идущих с водородной деполяризацией, скорость катодного процесса можно снизить введением в раствор веществ (оксиды мышьяка и висмута), повышающих перенапряжение водорода на катоде. Смешанные ингибиторы (силикаты, полифосфаты, нитриты аминов) тормозят протекание обоих электродных процессов одновременно.

Для защиты металлических конструкций, состоящих из разных материалов, часто применяют смеси ингибиторов, действие которых неодинаково. Их композиции могут усиливать защитный эффект применения (синергизм) или ослабевать его (антагонизм).

В некоторых случаях для ускорения коррозии в коррозионную среду в незначительных количествах (как и ингибиторов) вводят стимуляторы (активаторы) процесса.

Стимуляторы могут быть анодными, например, активные ионы Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, разрушающие пассивную пленку или препятствующие ее образованию, или катодными, представляющие собой ионы металлов с переменной валентностью, например, ионы двух- и трехвалентного железа или одно- и двухвалентной меди. Ионы более высокой валентности действуют на катоде как катодный деполяризатор (принимают электроны): $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$, а в растворе образовавшийся ион с пониженной валентностью вновь окисляется кислородом до высшей валентности:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O.$$

Таким образом, происходит непрерывная регенерация введенного деполяризатора (железа), растворимость которого значительно выше, чем кислорода в водных растворах, что и ускоряет коррозионный процесс.

Температура оказывает существенное влияние на скорость коррозии вследствие возрастания электропроводности и скорости диффузии окислителя к поверхности металла и продуктов коррозии от поверхности, снижения перенапряжения электродных реакций, растворимости деполяризатора (например, кислорода) и вторичных продуктов коррозии.

Так как коррозионный процесс состоит из ряда сопряженных стадий, протекающих в разных условиях, и на которые вследствие

этого температура влияет неодинаково, то в итоге скорость коррозии металла может как возрасти, так и замедлиться.

При коррозии металлов в водных *растворах неокисляющих кислот* (H_2SO_4 или HCl), протекающей с водородной деполяризацией, повышение температуры электролита снижает перенапряжение водорода, и скорость коррозии растет, как и при газовой коррозии, в соответствии с экспоненциальной зависимостью (см. рис. 8.21). Приближенно она может быть выражена уравнением Аррениуса. Отклонения от этой зависимости имеют место в коррозионных процессах, протекающих с кислородной деполяризацией.

При коррозии металлов в нейтральных электролитах с кислородной деполяризацией повышение температуры снижает перенапряжение ионизации кислорода и ускоряет диффузию кислорода к поверхности корродирующего металла. Но повышение температуры одновременно уменьшает растворимость кислорода. Если при повышении температуры кислород не может выделяться из раствора (замкнутая система, например, паровой котел), то скорость коррозии металла (например, железа) непрерывно возрастает (рис. 8.41).

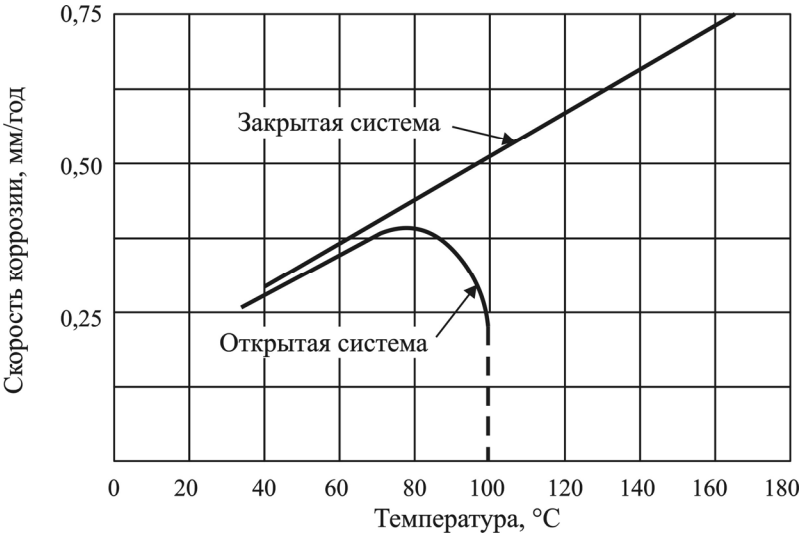


Рис. 8.41. Зависимость скорости коррозии железа в воде, содержащей растворенный кислород, от температуры

В открытой системе с повышением температуры ускоряются диффузионные процессы, способствующие увеличению скорости коррозии, но одновременно выделяется кислород из раствора. Когда концентрация кислорода значительно уменьшается, этот фактор становится лимитирующим. Скорость коррозии, достигнув максимума при 80 °С, при дальнейшем повышении температуры уменьшается. Следует, однако, заметить, что растворимость кислорода уменьшается при повышении температуры лишь до 100 °С, а затем, уже в пароводяной среде, может вновь возрастать.

Изменение температуры приводит к изменению свойств защитной пленки. Так, при коррозии цинка и его сплавов в дистиллированной воде в интервале температур 50–95 °С образуется крупнокристаллическая, плохо прилипающая к поверхности металла гидроксидная пленка со слабыми защитными свойствами. Выше или ниже этого температурного интервала образуется плотная, хорошо прилегающая пленка.

При совместной эксплуатации двух металлов в агрессивной среде изменение температуры может повлиять на тип их полярности. Так, в холодной водопроводной воде цинковое покрытие трубы по отношению к углеродистой стали является анодом, а в горячей воде полярность в коррозионном элементе цинк-сталь меняется: потенциал цинка увеличивается и он становится катодом.

Различие в нагреве отдельных участков (температурная неоднородность) металлических конструкций, находящихся в агрессивной среде, способствует возникновению термогальванической коррозии.

Давление не оказывает прямого влияния на коррозионные процессы, но его повышение увеличивает растворимость кислорода в растворе, увеличивая тем самым скорость коррозионных процессов, идущих с кислородной деполяризацией, облегчает наводороживание металла при водородной деполяризации и вызывает в металле рост механических напряжений, способствующих его коррозии.

Скорость движения коррозионной среды или ее перемешивание влияет как на скорость, так и на характер коррозии металла. При перемешивании нейтральных электролитов, не содержащих значительных количеств активирующих ионов, зависимость скорости коррозии от скорости перемещения жидкости можно представить в

виде обобщенной кривой (рис. 8.42,*а*) с тремя характерными участками:

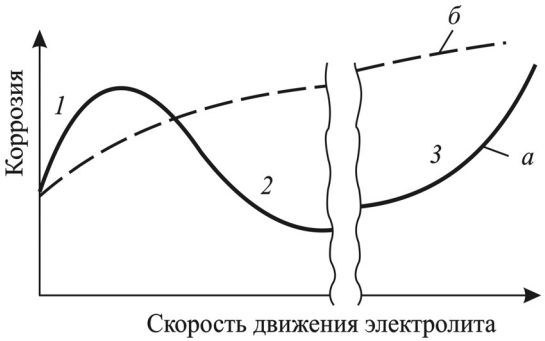


Рис. 8.42. Зависимость скорости коррозии от скорости движения электролита

1 – увеличение скорости коррозии за счет увеличения скорости движения электролита, облегчающего диффузию окислителя (кислорода) к катодным участкам поверхности металла;

2 – процесс коррозии замедляется вследствие пассивации анодных участков кислородом и образованием на них защитных оксидных пленок;

3 – скорость коррозии резко возрастает из-за механического удаления защитной пленки быстродвижущимся потоком жидкости (эрозия). Если в растворе присутствуют химически активные ионы (например, Cl^-), то металл не пассивируется и скорость коррозии монотонно возрастает с увеличением скорости движения среды (рис. 8.42,*б*).

Скорость движения электролита сильнее влияет на процессы коррозии, протекающие с кислородной деполяризацией, чем с водородной. Если при очень быстром движении электролита на отдельных участках поверхности металла чередуется низкое и высокое давление, то в области с пониженным давлением может наблюдаться усиленное ударное разрушение не только защитных пленок, но и металлической поверхности. Это явление называют кавитационной эрозией или кавитационной коррозией. Такой вид разрушения характерен для лопаток гидравлических турбин, гребных винтов, труб, втулок дизелей и т.п. Разрушения, вызываемые кавитационной коррозией, проявляются в виде трещин, углублений, раковин. С повышением агрессивности среды кавитационное разрушение конструкционных материалов усиливается.

Действие ультразвука на процессы электрохимической коррозии складывается из ряда факторов: 1) перемешивания, устраняющего концентрационную поляризацию; 2) активационного воздействия на реагирующие частицы и внедрения их в двойной электрический слой; 3) возбуждения электронных оболочек реагирующих частиц, вызывающего переход электронов; 4) десорбционного и диспергирующего воздействия; 5) возникновения механических напряжений и др. Преобладание какого-либо фактора или некоторых из них определяет конечный эффект воздействия ультразвука на процесс коррозии. Так, наложение ультразвука облегчает электролитическое выделение водорода и кислорода, ускоряет растворение алюминия в растворах NaOH и в зависимости от интенсивности оказывает слабое поляризующее или сильное деполяризующее воздействие.

При анодном растворении железа, меди, нержавеющей стали в результате десорбции кислорода и разрушения защитных пленок, ультразвук затрудняет пассивацию металлов.

Облучение не меняет принципиально механизм коррозии, но оказывает влияние на кинетику коррозионного процесса, активизируя его путем радиоактивного воздействия на металлы, коррозионную среду и их взаимодействие.

Действие излучения на металлы проявляется в нарушении их кристаллической решетки (увеличивается число дефектов, плотность дислокаций) при упругих столкновениях с ядрами атомов тяжелых металлов и при термических преобразованиях. Это приводит к изменению ряда свойств: понижению пластичности, росту электропроводности, ускорению процессов диффузии, инициированию фазовых превращений в металле.

Действие излучения на коррозионную среду (теплоноситель) сводится к распаду молекул среды на атомы и радикалы (радиолиз). В результате радиолиза воды образуются атомарный водород и кислород, перекись водорода, короткоживущие радикалы (OH, HO_2) и другие частицы, которые взаимодействуют в облученной воде между собой и растворенными в воде газами, что приводит к изменению величины pH, существенно влияющей на скорость коррозионных процессов. Так, если вода насыщена воздухом, то под действием облучения в начальный период работы реактора накапливается азотная кислота, и значение pH снижается до 3–4. По мере

работы реактора и накопления азотной кислоты в результате протекания коррозионного процесса снижается концентрация кислорода в воде. Это приводит к образованию аммиака и возрастанию pH среды до значений 9–10.

В отличие от процессов газовой коррозии металлов, для которых влияние облучения не существенно, действие облучения на процессы электрохимической коррозии значительно и является функцией трех факторов:

$$Э_{обл} = f(Э_р, Э_д, Э_ф),$$

где $Э_р$, $Э_д$, $Э_ф$ – соответственно радиолизный, деструктирующий и фоторадиационный эффекты.

Радиолизный эффект вызван изменением химического потенциала коррозионной среды (воды) в результате ее радиолиза. Образующиеся при радиолизе перекись водорода, озон и радикалы OH и HO_2 являются энергичными катодными деполяризаторами, облегчающими катодный процесс, сдвигая потенциал металла в положительную сторону. Этот эффект характерен для металлов не склонных к пассивации. Облучение активизирует работу коррозионных микроэлементов, что имеет практическое значение для контактной коррозии металлов.

Деструктирующий эффект проявляется при изменении структуры (деструкции) защитной пленки и поверхностного слоя в результате появления в них большого количества микродефектов при бомбардировке металла облучающими частицами. При этом пленка становится более рыхлой, увеличивается ее толщина и повышается ее склонность к гидратации, что снижает ее защитные свойства.

Фоторадиационный эффект представляет собой изменение полупроводниковых свойств оксидных пленок при поглощении энергии излучения. Он может ускорять коррозию металлов в результате облегчения катодного процесса или образования оксидов *p*-типа (на Cu, Ni, Fe), но может и замедлять коррозию образованием оксидов *n*-типа, снижая перенапряжение кислорода, т.е. облегчая протекание анодного процесса, не связанного с разрушением металла.

Наибольшее влияние на коррозионные процессы оказывает деструктирующий эффект, ухудшающий защитные свойства оксидных пленок (на Al, Zr, Ti), а также деполяризующее действие про-

дуктов радиолиза на железо и медь. Наибольшую устойчивость к влиянию облучения проявляют хромоникелевые стали.

8.3.10. Электрохимическая защита

Процесс электрохимического разрушения металлических конструкций в агрессивной среде является результатом ионизации металла за счет отдачи им электронов окислительному компоненту среды и переходу ионов металла в раствор.

Такой процесс можно остановить или сильно замедлить путем создания условий, затрудняющих отдачу металлом электронов (анодная защита), или путем изменения направления тока в системе металл–электролит (катодная защита). В зависимости от направления смещения потенциала металла электрохимическая защита подразделяется на катодную и анодную.

Катодная защита применима для металлов, не склонных к пассивации и сводится к тому, чтобы обеспечить на поверхности металла возможность протекания только (или преимущественно) катодных процессов путем сдвига его потенциала в отрицательную сторону.

На рис. 8.43 показана поляризационная диаграмма коррозии двухэлектродного элемента в электролите, поясняющая катодную защиту. Точке O пересечения анодной кривой $\varphi_a^o - B$ с катодной $\varphi_к^o - C$ соответствует стационарный потенциал φ_x и плотность тока коррозии $j_{кор}$. Если всю систему заполяризовать до более отрицатель-

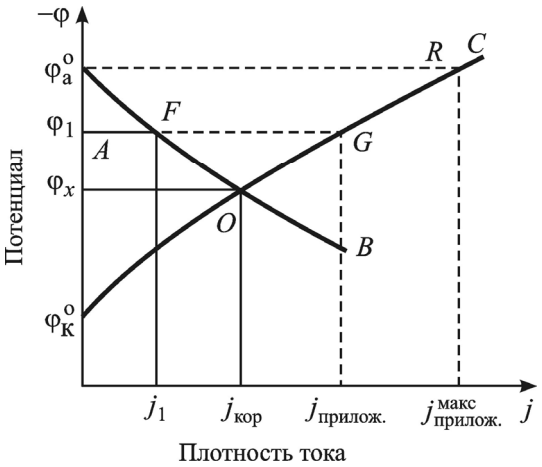


Рис. 8.43. Поляризационная диаграмма коррозии, поясняющая катодную защиту

ного потенциала, например, до φ_1, то плотность анодного тока уменьшится до значения j_1. Анодный ток (ток коррозии) может полностью прекратиться, если систему заполяризовать до потенциала φ_a^o.

При такой катодной поляризации поляризующий ток идет, с одной стороны, на подавление анодного тока (т.е. непосредственно на защиту от коррозии), а с другой – на поляризацию катода от потенциала φ_x до потенциала φ_1. Поэтому плотность поляризующего тока должна быть больше, чем необходимо для достижения защитного эффекта. Защитный ток должен быть тем больше, чем больше катодная поверхность, и чем меньше поляризуемость катода, как это происходит при коррозии с водородной деполяризацией.

При достаточно большой плотности приложенного внешнего тока суммарный положительный ток протекает на всей поверхности металла (включая анодные участки), следовательно, отсутствуют условия для перехода ионов металла в раствор.

При катодной защите защищаемая конструкция присоединяется к отрицательному полюсу источника постоянного тока, а положительный полюс источника тока соединяется с металлической болванкой или графитом (вспомогательный анод).

Ток от вспомогательного анода направляется в катодные и анодные участки коррозионных элементов, заполяризовывая в них катодные участки до потенциала анода, и возвращается к источнику постоянного тока. При таком присоединении разряжаться будет источник постоянного тока, и разрушаться болванка металла, служащая анодом (рис. 8.44).

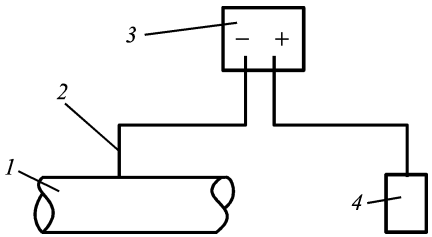


Рис. 8.44. Схема катодной защиты внешним током:
1 – защищаемая стальная конструкция;
2 – соединительные провода;
3 – источник постоянного тока;
4 – анод

Катодная защита возможна лишь в том случае, когда защищаемая конструкция и вспомогательный анод находятся в электронном и электролитическом контакте. Например, коррозия выше ватерли-

нии водяных резервуаров катодной защитой не предотвращается, так как пропускаемый ток протекает только через поверхность металла, контактирующую с электролитом. Катодной защите в условиях несильно агрессивных сред подвергаются металлические части и конструкции подземных и береговых сооружений, морских буровых платформ, корпуса судов, трубопроводы различного назначения, теплообменники, холодильники и т.д. Часто катодную защиту применяют в сочетании с нанесением защитных покрытий.

Катодная защита внешним током нецелесообразна в условиях атмосферной коррозии, в парообразной среде, в органических растворителях, так как в таких случаях коррозионная среда не обладает достаточной электропроводностью.

Разновидностью катодной защиты является протекторная защита. Отличие заключается в ином источнике катодной поляризации защищаемого металла. Вместо внешнего источника тока к конструкции присоединяют протектор, обычно в виде металлической пластины или цилиндра, который в данной среде обладает более электроотрицательным потенциалом, чем любой участок защищаемой конструкции. Протектор, соединенный с защищаемой конструкцией, создает короткозамкнутый гальванический элемент, который и является источником постоянного тока. Защищаемый металл перестает посылать электроны во внешнюю цепь и, наоборот, сам начинает их принимать от присоединенного протектора. Защищаемый металл становится катодом, а металл протектора – растворимым анодом (рис. 8.45).

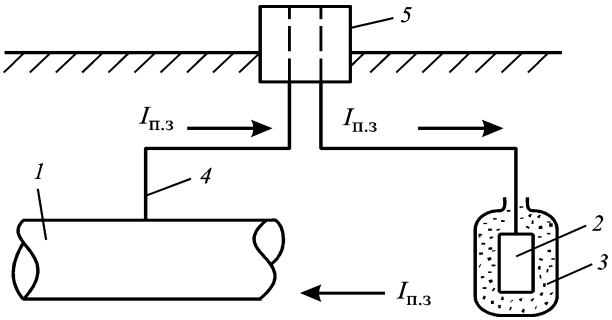


Рис. 8.45. Схема катодной протекторной защиты:
1 – стальная конструкция; *2* – протектор; *3* – наполнитель; *4* – электрический контакт с конструкцией; *5* – контрольно-измерительное устройство ($I_{п.з}$ – ток протекторной защиты)

В качестве протектора чаще всего используют магний, цинк и их сплавы, реже алюминий, покрывающийся пассивирующей его оксидной пленкой и изолирующей протектор от окружающего электролита. Для более эффективной работы протектора (его растворения) и уменьшения переходного сопротивления между ним и электролитом вокруг протектора создают среду (наполнитель), в которой разрушается пассивирующая пленка. Такой средой, например, для алюминиевых протекторов служит $Ca(OH)_2$, а для цинковых – глина с гипсовым порошком.

Эффективность применения протектора ограничивается радиусом его действия, зависящим от электропроводности среды, разности потенциалов между протектором и защищаемой конструкцией, от их поляризационных характеристик. Например, радиус действия цинкового протектора при защите стали в дистиллированной воде составляет 0,1 см, в 0,03 %-м растворе NaCl – 15 см, в морской воде 400 см. Соотношение поверхностей протектора и защищаемого металла находится в пределах от 1:200 до 1:1000. Протекторную защиту, как и катодную, целесообразно комбинировать с нанесением защитных покрытий.

Протекторная защита отличается необычайной простотой, достаточной эффективностью и рентабельностью. В некоторых случаях применение протекторов является незаменимым. Например, при защите внутренней поверхности цистерн и стальных конструкций от коррозии в морской воде.

Анодная защита применяется при эксплуатации оборудования в сильно агрессивных средах (не содержащих активирующих ионов Cl^-, Br^-, I^-, F^-) и изготовленного из легко пассивирующихся при анодной поляризации металлических материалов – углеродистых, легированных коррозионно-стойких сталей, титана, циркония и т.д. и неприменима для металлов, не склонных к пассивации.

Анодная защита, в отличие от катодной, осуществляется присоединением защищаемого изделия к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока или к металлу с более положительным потенциалом. При этом потенциал защищаемого металла смещают в область устойчивого пассивного состояния (см. рис. 8.36).

Анодная защита сводится к тому, чтобы обеспечить создание на поверхности металла защитной от воздействия агрессивной среды

пассивирующей пленки. Катоды размещаются вблизи поверхности изделия. Их число, размеры и расстояние от изделия должны обеспечить равномерную анодную поляризацию. Используемые при анодной защите катоды должны быть устойчивы против разрушения в коррозионной среде. Выбор материала катода определяется характером и составом среды. Например, в кислых средах используют хромоникелевые стали, в растворах неорганических солей – кремнистый чугун, в щелочных средах – никель. В качестве катодных протекторов часто используют такие материалы, как углеграфит, диоксид марганца, диоксид свинца, имеющие положительный потенциал. Скорость коррозии при анодной защите может быть снижена до минимальной величины, но никогда не уменьшается до нуля, как в случае катодной защиты.

Анодная защита сдерживает развитие избирательной коррозии феррита, межкристаллитной коррозии и коррозионного растрескивания нержавеющих сталей, независимо от закалки, сварки или термообработки, от питтинговой коррозии, предотвращает растрескивание вследствие наводороживания металла и т.д.

Разновидностью электрохимической анодной защиты является кислородная защита, при которой смещение потенциала защищаемой металлоконструкции в положительную сторону осуществляется путем насыщения коррозионной среды кислородом. В результате такого насыщения скорость катодного процесса настолько возрастает, что становится возможным перевод низколегированной хромом стали из активного в пассивное состояние. Кислородная защита применяется при коррозии теплоэнергетического оборудования, эксплуатирующегося в пароводяной среде при высоких температурах и давлении.

8.4. Коррозия в жидкометаллических средах

8.4.1. Типы процессов

Использование в ЯЭУ жидких металлов в качестве теплоносителей (расплавы щелочных металлов Li, Na, K, Na–K, Pb, Ga, Pb–Bi) вызывает необходимость рассмотрения и изучения процессов, протекающих при контакте материалов с жидкометаллической средой. Между ними происходит физико-химическое взаимодействие,

зависящее от многих факторов, среди которых основными являются температура, перепад температур в жидкометаллической системе, время, наличие неметаллических примесей в жидком металле, химический и фазовый состав твердого металла, механические напряжения, конструктивные особенности жидкометаллической системы.

Коррозионный процесс, возникающий в результате взаимодействия многокомпонентных материалов (например, стенок трубопровода) с жидкометаллической средой (теплоносителем) является сложным и состоит из большого числа параллельно идущих многостадийных гетерогенных процессов, основными из которых являются:

- простое и избирательное растворение;
- образование сплавов или химических соединений;
- межзеренное и фронтальное проникновение жидкого металла в твердый;
- перенос массы в неизотермических условиях;
- перенос массы в изотермических условиях (концентрационный перенос);
- адсорбционное понижение прочности твердых металлов;
- усиление взаимодействия при участии металлических и неметаллических примесей в жидком металле.

Развитие этих процессов может привести к ухудшению свойств твердых и жидких материалов, утонению стенок трубопроводов, утечке жидкого металла через оболочки без нарушения их герметичности, а также к нарушению нормальной работоспособности жидкометаллической системы в целом.

Наиболее важным процессом при коррозии является растворимость твердого металла и его соединений в жидком, определяющая в конечном итоге коррозионное взаимодействие и его механизм в системе твердый металл – жидкий металл.

8.4.2. Растворение твердого металла в жидком

При контакте твердого и жидкого металлов на начальных стадиях взаимодействия происходит переход атомов твердого металла в жидкий с образованием жидкого раствора и адсорбция атомов жидкого металла на твердый с образованием зародышей фазы,

ближайшей на диаграмме состояний к жидкому металлу. Дальнейшая взаимная диффузия атомов способствует росту на поверхности твердого металла слоев твердого раствора и других фаз в соответствии с диаграммой состояний. При таком взаимодействии одновременно должны идти и адсорбция, и растворение, так как оба эти процесса приводят к уменьшению ΔG системы. Однако относительные скорости конкурирующих процессов на различных стадиях твердо-жидкофазного взаимодействия различны.

На начальных стадиях взаимодействия процесс растворения обычно превалирует над процессом адсорбции. Общая скорость процесса растворения определяется наиболее медленным из этих двух явлений (рис. 8.46).

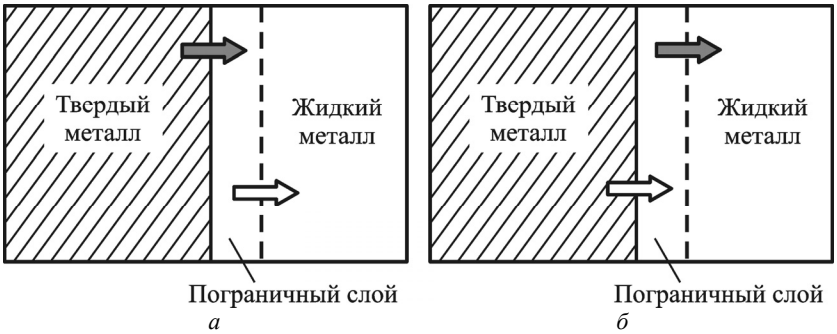


Рис. 8.46. Схема растворения твердого металла в жидкости (темная стрелка – более заторможенная стадия; светлая стрелка – менее заторможенная стадия): *а* – процесс, при котором скорость растворения определяется скоростью перехода атомов твердого металла в пограничный слой (медленная стадия процесса); *б* – процесс, при котором скорость растворения определяется скоростью диффузии растворенных атомов в пограничном слое

В единицу времени t поверхность твердого металла площадью S, находящуюся в контакте с жидким металлом, будет покидать с вероятностью $\omega_{тв}$ количество атомов, равное $\omega_{тв}\rho S$, где ρ – плотность твердого металла. За это же время на той же поверхности высадится из раствора некоторое количество растворенных атомов. Обозначив концентрацию растворяющегося вещества в жидком металле символом C, а скорость кристаллизации – ω, получим высадившееся за единицу времени число атомов, равное ωCS. Тогда для скорости растворения справедливо уравнение:

$$dC/dt = \omega_{тв}\rho S - \omega CS. \quad (8.51)$$

В пограничном слое будет увеличиваться концентрация растворенного компонента до некоторого предельного значения, соответствующего насыщению жидкого раствора. При насыщении скорость растворения будет равна нулю и $\omega_{тв}\rho - \omega C_{нас} = 0$, откуда $\omega = \omega_{тв}\rho/C_{нас}$. Вводя величину $V_ж$ – объем жидкого металла, получим для скорости растворения:

$$dC/dt = \omega_{тв}\rho(S/V_ж)(1 - C/C_{нас}), \quad (8.52)$$

Интегрируя уравнение (8.52) по времени и полагая, что в начальный момент концентрация растворяющегося металла равна нулю, найдем концентрацию растворяющегося компонента в момент времени t:

$$C = C_{нас}(1 - \exp((\omega_{тв}\rho/C_{нас})(S/V_ж)t)). \quad (8.53)$$

Если полагать, что скорость растворения определяется скоростью диффузии, то число атомов, перешедших в раствор в единицу времени, равно:

$$dn/dt = DS(C_{нас} - C)/\delta, \quad (8.54)$$

где δ – толщина пограничного слоя; $(C_{нас} - C)/\delta$ – градиент концентрации растворенного металла; D – коэффициент диффузии. С учетом $n = CV_ж$ можно записать уравнение (8.54) в виде:

$$dC/dt = (DC_{нас}/\delta)(S/V_ж)(1 - C/C_{нас}). \quad (8.55)$$

После интегрирования этого уравнения по времени от нуля до момента насыщения получим:

$$C = C_{нас}(1 - \exp((D/\delta)(S/V_ж)t)). \quad (8.56)$$

Уравнения (8.53) и (8.56) отличаются сомножителем в показателе экспоненты, который является константой скорости растворения.

Для реальных жидкометаллических теплоносителей коэффициент диффузии растворенных атомов определяется по формуле Стокса – Эйнштейна (8.57):

$$D = kT/(4\pi\nu\rho r), \quad (8.57)$$

где ν – вязкость; ρ – плотность жидкого металла; r – радиус атома растворяющегося вещества; k – постоянная Больцмана.

Итак, при постоянном объеме жидкого металла для изотермических условий кинетика растворения твердого металла в жидком зависит от их физико-химических свойств, а также от величины поверхности контакта и объема растворяющей фазы и описывается эмпирическим уравнением:

$$C = C_{\text{нас}}(1 - \exp(k_{\text{р}} S_{\text{р}} t / V_{\text{ж}})), \qquad (8.58)$$

где C – концентрация растворяющегося вещества в жидком металле; $C_{\text{нас}}$ – концентрация насыщения при данной температуре; $k_{\text{р}}$ – константа скорости растворения; $S_{\text{р}}$ – поверхность растворяемого вещества, контактирующая с раствором; $V_{\text{ж}}$ – объем растворителя; t – продолжительность растворения.

Растворение идет до насыщения раствора – концентрации, называемой равновесной растворимостью, которая зависит от температуры и является наиболее важным показателем совместимости.

В большинстве металлических бинарных систем растворение контролируется диффузией атомов растворенного металла в жидком. На кинетику растворения оказывает влияние скорость движения жидкого металла. Увеличение скорости перемешивания жидкой ванны приводит к уменьшению толщины пограничного слоя и к соответствующему увеличению скорости растворения. Движение жидкого металла должно оказывать влияние на скорость растворения лишь до некоторого критического значения скорости потока. При скоростях выше критического значения пограничный слой жидкого раствора достигает минимальной толщины, и растворение определяется переходом атомов через межфазную границу твердый металл – жидкий.

Для потока растворяемого компонента Нернст предложил выражение:

$$J = k_{\text{р}} (C_{\text{нас}} - C), \qquad (8.59)$$

где $k_{\text{р}}$ – константа скорости растворения. Из этого выражения следует, что при достижении в жидком растворе концентрации насыщения ($C = C_{\text{нас}}$) растворение прекращается.

В случае превалирования диффузионного отвода атомов от границы раздела сред над растворением концентрация элемента медленно повышается по всему объему расплава и при реальных временах отжига не достигает предельного значения.

Поскольку температура является одним из главных коррозионных факторов, то важно знать температурную зависимость растворимости в жидких металлах. Выражение для температурной зависимости растворимости получим, исходя из термодинамического рассмотрения состояния идеального раствора.

К моменту насыщения химические потенциалы твердого металла $\mu_{тв}$ и растворенного $\mu_р$ становятся равны: $\mu_{тв} = \mu_р$. Химический потенциал металла, находящегося в растворе, выражается формулой:

$$\mu_р = \mu^\circ + RT \ln C,$$

где μ° – химический потенциал в стандартном состоянии (зависит от давления, температуры и природы растворенного металла); C – молярная концентрация растворенного металла. При насыщении:

$$\mu_{тв} = \mu_р = \mu^\circ + RT \ln C_{нас}. \qquad (8.60)$$

Учитывая, что $\mu = (G/\partial C)_{V,T}$, где G – свободная энергия Гиббса, преобразуем уравнение (8.60):

$$\ln C_{нас} = -((H_ж - H_{тв}) - T(S_ж - S_{тв}))/(RT) = -(\Delta H - T\Delta S)/(RT) =$$
$$= \Delta S/R - \Delta H/(RT), \qquad (8.61)$$

где ΔH – превышение парциальной молярной энтальпии $H_ж$ растворенного металла в растворе по сравнению с его энтальпией $H_{тв}$ в твердом состоянии при той же температуре, т.е. *теплота растворения металла*; $\Delta S = S_ж - S_{тв}$ – разница парциальных молярных энтропий металла в растворе и твердом состоянии.

Более простым для расчетов является уравнение Шредера:

$$\ln C_{нас} = -Q(T_{пл} - T)/(RT_{пл}), \qquad (8.62)$$

где Q – теплота плавления; $T_{пл}$ – температура плавления растворяемого металла.

Следует отметить влияние и ряда физических свойств металлов на их растворимость в жидких. Растворимость твердых металлов в жидких является периодической функцией атомного номера и зависит от строения атома растворяемого металла. Найдено, что максимумы растворимости на диаграммах растворимости у всех жидкометаллических сред располагаются почти при одинаковых атом-

ных числах растворяемого металла, т.е. общая закономерность изменения растворимости является в большей степени функцией свойств растворяемого металла и в меньшей степени зависит от растворителя.

В жидкометаллических растворах, как и в твердых, малое различие величин атомных радиусов обоих компонентов способствует высокой растворимости твердых тел. На величине растворимости в жидких металлах сказывается также взаимодействие электронных оболочек атомов растворяющегося металла и растворителя, что подтверждается периодическим изменением растворимости с изменением атомного номера растворяемого металла.

Скорость растворения чистого металла обычно характеризуется убылью массы Δm с единицы поверхности твердого тела $S_{\text{р}}$ в единицу времени t, т.е.:

$$\Delta m = \frac{1}{S_{\text{р}}} \cdot \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}, \tag{8.63}$$

где M – масса твердого тела, перешедшего в раствор.

У сплавов часто наблюдается растворение отдельных компонентов с большей скоростью, чем остальных. Это приводит к обеднению поверхностного слоя сплава легкорастворимым компонентом. Такое избирательное растворение может сопровождаться фазовыми превращениями. Например, при коррозии хромоникелевых сталей в жидком Li в поверхностном слое наблюдается превращение аустенита в феррит, вызванное преимущественным растворением никеля и хрома.

Общее количество металла, способного перейти в жидкометаллический раствор (теплоноситель) ограничено постоянным объемом раствора и пределом его насыщения. Однако в реальных системах при наличии температурного перепада разнородных конструкционных материалов, контактирующих с одной и той же средой, растворение может усилиться в результате переноса растворенных атомов из одной части системы в другую. Эти процессы называют переносом массы и разделяют на термический и изотермический.

Термический перенос массы происходит при наличии в системе температурного градиента. Как видно из рис. 8.47, предельная растворимость увеличивается с ростом температуры. Поэтому образо-

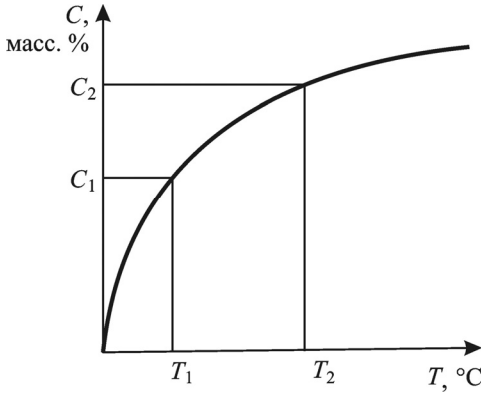


Рис. 8.47. Изменение предельной растворимости твердого металла в жидком с повышением температуры

вавшийся при температуре T_2 насыщенный жидкий раствор концентрации C_2, попадая в зону с менее высокой температурой T_1, оказывается пересыщенным и из него выделяются кристаллы, снижая растворимость металла в растворе до уровня C_1, равной предельной растворимости твердого металла при T_1.

При циркуляции теплоносителя по замкнутому контуру эффект изменения растворимости металла с температурой приводит к тому, что в холодную зону постоянно поступает пересыщенный, а в горячую – обедненный раствор. Это вызывает непрерывное растворение и осаждение твердого металла. Такой процесс на внутренней поверхности стенок трубопровода уменьшает его сечение и может привести к его закупорке. Для сплавов перенос массы может усугубиться избирательным растворением отдельных компонентов. Так, в контурах из хромоникелевой стали с жидким литием наблюдается преимущественный перенос никеля и его осаждение в холодной зоне.

Термический перенос массы возрастает с увеличением температурного перепада между горячей и холодной зонами, а также с одновременным увеличением температур горячей и холодной зон при постоянном градиенте.

Наиболее медленной стадией, контролирующей скорость термического переноса массы, обычно является растворение.

На рис. 8.48 показана схема переноса массы железа, из которого изготовлена система. В циркуляционном контуре с жидким металлом, изображенном на рисунке, протекает шесть процессов, которые устанавливаются через некоторое время после пуска системы.

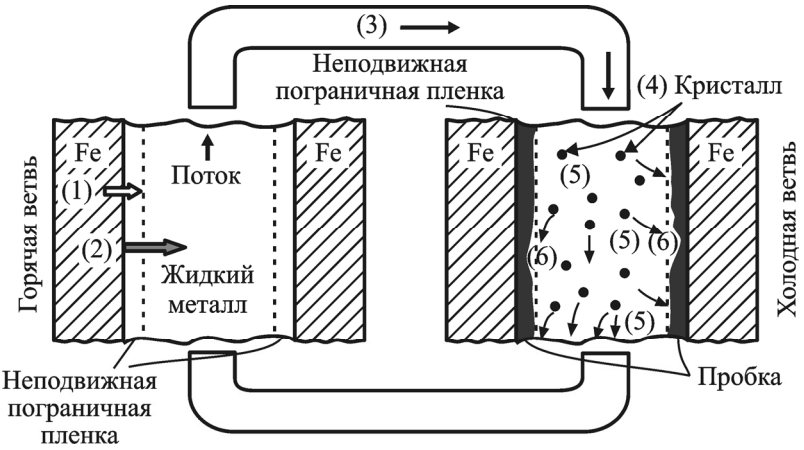


Рис. 8.48. Схема переноса массы в циркуляционном контуре с жидким металлом: *1* – растворение железа из стенок горячей зоны в пограничном слое жидкого металла; *2* – диффузия железа из пограничного слоя в жидкий металл; *3* – перенос растворенного металла из горячей в холодную зону; *4* – появление центров кристаллизации железа в холодной зоне; *5* – перенос кристаллов и их частичное осаждение на стенках трубопровода в холодной зоне; *6* – рост и срастание кристаллов (образование пробки)

Изотермический перенос массы происходит в системе из нескольких разнородных конструкционных материалов, компоненты которых способны взаимодействовать друг с другом с образованием твердых растворов или интерметаллидов, а также при различии энергетических уровней атомов, находящихся на разных плоскостях кристаллической решетки твердого тела (рис. 8.49).

В первом случае изотермический перенос обычно называют *концентрационным*, а во втором – *энергетическим* переносом.

Характер продуктов, образующихся в результате концентрационного переноса, определяется физико-химическим взаимодействием атомов в соответствии с диаграммами состояний систем металлов. Так, перенос никеля в жидком литии на поверхность железа приводит к образованию твердого раствора никеля в железе в соответствии с диаграммой состояний системы Fe–Ni. При переносе никеля на молибден, в соответствии с диаграммой состояний системы Mo–Ni, на поверхности молибдена образуются интерметаллиды. Образование поверхностных слоев из интерметаллидов и

твердых растворов приводит к изменению механических свойств конструкции.

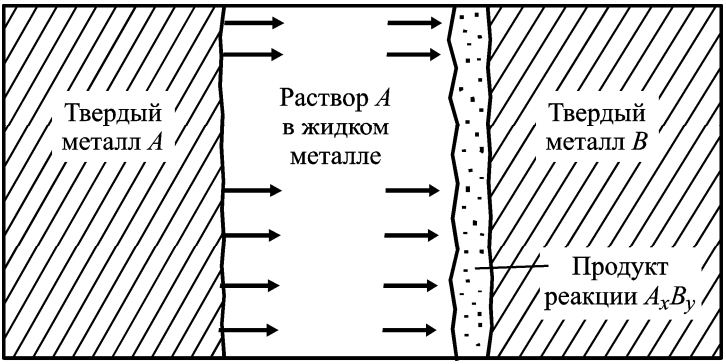


Рис. 8.49. Схема изотермического переноса массы

Если поверхности разнородных материалов, работающих в жидкометаллической среде, находятся в близком контакте, концентрационный перенос массы может привести к их плотному соединению (*самосваривание*), что нежелательно при контакте движущихся деталей. Жидкий металл в этом случае играет роль флюса, разрушающего адсорбционные, окисные и другие барьерные слои на поверхности металлов, и одновременно способствует взаимной диффузии атомов с двух поверхностей.

Значительный ущерб, который может причинить концентрационный перенос масс, делает необходимым изучение совместимости различных материалов, эксплуатируемых в жидкометаллических средах.

При наличии в конструкции участков различной напряженности перенос масс происходит от более напряженных участков к менее напряженным.

Энергетический перенос массы возникает в результате энергетической неоднородности поверхности металла. Атомы, расположенные на границах зерен, обладают повышенной энергией и поэтому более активны по сравнению с атомами, расположенными в объеме зерна. Под действием локальных градиентов энергии между отдельными участками поверхности твердого металла происходит растворение атомов, обладающих более высокой энергией, и их

перенос в другие участки этой же поверхности. Новые кристаллические образования ориентируются так, чтобы общая поверхностная энергия системы уменьшилась.

Энергетический перенос массы не сопровождается убылью массы твердого металла, и его роль по сравнению с другими видами переноса – термическим и концентрационным – невелика.

8.4.3. Влияние примесей в жидких металлах на их совместимость с материалами

Примеси в жидкометаллическом теплоносителе делят на металлические и неметаллические. Наиболее распространенными металлическими примесями являются Ca, Mg, Ba (которые могут находиться в теплоносителе в исходном состоянии, если он не подвергается специальной очистке), Fe, Ni, Cr (продукты коррозии, если основной конструкционный материал контура – сталь). Металлические примеси поступают в теплоноситель также при нарушении герметичности твэлов. Как правило, при нормальных условиях эксплуатации реактора металлических примесей в теплоносителе содержится сравнительно немного. Однако активация этих примесей в активной зоне приведет к дополнительному загрязнению оборудования первого контура, и потребуется его дезактивация.

Неметаллические примеси (в основном O, N, C, H) играют важную роль при контакте материалов с жидкими металлами. Основными источниками неметаллических примесей в жидкометаллических системах являются: примеси в исходном жидком металле и материале; адсорбированные газы на металлических поверхностях, контактирующих с жидким металлом; химические соединения (оксиды, карбиды, нитриды и т.д.), находящиеся в виде пленки на поверхности металла и в виде включений на границах зерен металла; примеси в атмосфере защитного инертного газа или в вакууме; диффузия газов через стенки жидкометаллической системы; натекания через уплотнения и др. Операции по нейтрализации жидкометаллических трактов, замене оборудования и агрегатов при длительной эксплуатации основных конструкций могут служить дополнительными источниками загрязнений материалов неметаллическими примесями.

Под действием градиента химического потенциала неметаллические примеси перераспределяются между жидким и твердым ме-

таллом. Перенос примесей может происходить как в гомогенной системе с градиентом температур, так и между разнородными материалами, из которых изготовлены жидкометаллические тракты. Перераспределение неметаллических примесей в зависимости от направления этого процесса может приводить к увеличению растворимости или проникновению жидкого металла в твердый.

В жидких металлах примеси обычно присутствуют в растворенном состоянии. С твердыми конструкционными материалами они могут образовывать как твердые растворы, так и химические соединения. Необходимым условием для этого является:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{тв}} + \mathrm{R}T \ln a_{\text{тв}} < \Delta G^{\circ}_{\text{ж}} + \mathrm{R}T \ln a_{\text{ж}} ,$$

где $\Delta G^{\circ}_{\text{тв}}$ и $\Delta G^{\circ}_{\text{ж}}$ – соответствующие стандартные потенциалы примеси; $a_{\text{тв}}$ и $a_{\text{ж}}$ – активности примесей в этих фазах.

Если твердый металл – предельно насыщенный твердый раствор ($C_{\text{тв}} = C_{\text{нас.тв}}$), то это условие упрощается:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{тв}} < \Delta G^{\circ}_{\text{ж}} + \mathrm{R}T \ln(C/C_{\text{нас}})_{\text{ж}} .$$

Ниобий при 600 °С поглощает O_2 из натрия, содержащего более $2 \cdot 10^{-3}$ % O_2, с образованием оксидов, так как $\Delta G_{\text{NbO}} < \Delta G$ образования раствора O_2 в Na. Но чистый ниобий не поглощает O_2 из лития, так как $\Delta G_{\text{NbO}} > \Delta G$ образования раствора O_2 в Li.

Поглощенные твердым металлом примеси из жидкого металла снижают его изобарный потенциал до значения, равного изобарному потенциалу образования фазы в твердом металле, и система приходит в равновесие:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{тв}} = \Delta G^{\circ}_{\text{ж}} + \mathrm{R}T \ln(C/C_{\text{нас}})_{\text{ж}} ,$$

т.е. твердый металл способен поглотить из жидкого тем большее количество примеси, чем ниже величина $\Delta G^{\circ}_{\text{тв}}$. Для материалов, являющихся твердыми растворами (феррит, аустенит) способность поглощать примеси возрастает с повышением их чистоты, т.е. с уменьшением отношения $(C/C_{\text{нас}})_{\text{тв}}$. Например, титан, содержащий 0,012 % O_2 при 816 °С за 100 ч поглощает из лития в шесть раз больше кислорода, чем титан с 0,06 % O_2. Легирование материала добавками, понижающими величину $\Delta G^{\circ}_{\text{тв}}$, усиливает эту способ-

ность (например, легирование карбидообразующими элементами науглероживает сталь).

Если величина изобарного потенциала образования фазы в твердом металле больше величины изобарного потенциала образования жидкометаллического раствора, т.е. $\Delta G^{\circ}_{\text{тв}} > \Delta G_{\text{ж}}$, то возможен переход примесей из твердого металла в жидкий. Это происходит, когда содержание примеси в жидком металле ниже равновесного значения $(C_{\text{ж}})_{\text{равн}}$, которое при постоянной температуре зависит от химического сродства жидкого металла к примеси и от состава твердого металла. Чем чище твердый металл и чем выше его химическое сродство к примесям, тем труднее он расстается с ними.

Примерами перераспределения неметаллических примесей из твердого металла в жидкий является обезуглероживание стали или обескислороживание металлов. В ряде случаев это может привести к снижению прочностных свойств конструкционных материалов, например, материалов с карбидным упрочнением.

Одновременно с насыщением примесью жидкий металл проникает в конструкционный материал. Например, при контакте ниобия с жидким литием кислород из твердого раствора в ниобии диффундирует в жидкий литий, образуя с ним сложные оксиды, которые, располагаясь по границам зерен, охрупчивают ниобий и, частично растворяясь в литии, способствуют дальнейшему проникновению в него лития. Подобное явление наблюдается и при коррозии в литии углеродистых сталей при температурах до 700 °С, когда в результате реактивной диффузии лития в стали разрушается цементит и образуется карбид лития:

$$2Fe_3C + 2Li \rightarrow Li_2C_2 + 6Fe.$$

Удельный объем новой фазы на ~ 40 % больше удельного объема Fe_3C, что приводит к возникновению больших напряжений, вызывающих растрескивание стали. Образовавшийся Li_2C_2 затем растворяется в жидком литии, обезуглероживая поверхностный слой углеродистой стали.

Если в системе имеются две марки стали, например, с 13 % Cr и 25 % Cr или 5 % Cr и 2,25 % Cr, то обезуглероживаться будет сталь с меньшим содержанием карбидообразователя.

Химические реакции, сопровождающие перераспределение примесей из твердого металла в жидкий и, наоборот, опасны не только потому, что они изменяют состав, структуру и свойства материала, но и в связи с тем, что могут приводить к изменению формы и размеров деталей и даже к их разрушению.

Присутствие в жидких щелочных металлах неметаллических примесей (особенно кислорода и азота), в разной степени ускоряет растворение и перенос компонентов конструкционных материалов. Одним из механизмов ускорения считают образование на поверхности материала сложных соединений, например $(Na_2O)_2 \cdot FeO$, в виде пленки, отслаивание которой интенсифицирует убыль массы. В неизотермических условиях сложный оксид $(Na_2O)_2 \cdot FeO$, более устойчивый при высокой температуре, образуется в горячей зоне в виде рыхлой пленки на поверхности железа. Эта пленка разрушается потоком натрия и переносится в холодную зону, где происходит разложение комплекса. Железо кристаллизуется на холодной поверхности, а кислород с потоком жидкого металла вновь поступает в горячую зону, непрерывно участвуя в переносе железа.

Если примесь, содержащаяся в жидком металле, усиливает избирательное растворение компонентов сплава, она может способствовать развитию межкристаллитной коррозии. Это наблюдалось, например, в стали Х18Н10Т, испытанной при 1150 °С в литии с примесью азота.

Таким образом, коррозионная стойкость материалов в различных жидкометаллических средах зависит от степени растворения, переноса массы и взаимодействия с примесями. Интенсивность этих процессов определяется в целом системой «материал – жидкометаллическая среда», находящейся в конкретных температурно-силовых внешних условиях. Поэтому необходимо учитывать не только сложный состав системы и входящих в нее материалов, но и изменение этого состава в ходе отдельных явлений, из которых суммируется коррозионный процесс в целом.

8.4.4. Основные пути снижения взаимодействия конструкционных материалов с жидкометаллическими теплоносителями

Предварительное растворение в жидком металле *компонентов*, значительно снижающих концентрацию насыщения твердого ме-

талла, уменьшает скорость его растворения в изотермических условиях.

Уменьшить интенсивность процессов, связанных с растворением компонентов конструкционных материалов в жидких металлах, возможно за счет *дополнительного легирования*, направленного на усиление межатомной связи в твердом растворе. Легирование сплава химически активными элементами позволяет связать примеси внедрения в прочные химические соединения. При этом происходит процесс внутреннего окисления, в результате которого образуются твердые выделения с различной степенью дисперсности. При достаточно равномерном распределении эти выделения упрочняют материал. Легирование сталей сильными карбидообразователями – титаном, ниобием, вольфрамом, хромом и др. – уменьшает способность сталей обезуглероживаться в жидких металлах.

Введение в ниобий циркония, образующего прочные оксиды, препятствует выделению кислорода из ниобия в жидкий литий.

Покрытие из металла, *мало растворимого в расплаве*, снижает скорость растворения защищаемого металла. Например, молибденом покрывают высоконикелевые сплавы, работающие в жидком литии.

Значительное снижение взаимодействия можно достигнуть путем *очистки от примесей жидкометаллических теплоносителей* до и в процессе работы установки, доведя их содержание до предельно допустимых концентраций.

Для очистки теплоносителей применяются следующие методы:

отстаивание, основанное на том, что за счет разницы плотностей примеси либо осаждаются на дне сосуда, либо всплывают;

фильтрация, в процессе которой кристаллы примесей (оксиды, карбиды и т.д.) удерживаются механическими фильтрами, изготовленными из материалов, устойчивых к жидкому металлу;

центробежная сепарация, когда размер частиц примесей менее 10 мкм;

вакуумная дистилляция, обеспечивающая очистку от примесей, парциальное давление которых заметно отличается от парциального давления пара жидкометаллического теплоносителя;

очистка с помощью холодных ловушек. Метод является разновидностью метода фильтрации и основан на уменьшении растворимости примесей в жидких металлах с понижением температуры.

Процесс очистки заключается в том, что часть теплоносителя непрерывно пропускают через линию, параллельную основному тракту (байпасная линия), в которой находится *холодная ловушка* – сосуд с более низкой температурой, несколько превышающей температуру плавления теплоносителя. Оксиды или другие неметаллические примеси в виде твердых частиц осаждаются на стальной стружке, которой заполнена холодная ловушка, и теплоноситель очищается от примеси до концентрации, равной ее предельной растворимости в жидком металле при температуре холодной ловушки.

Холодные ловушки очищают теплоноситель, как от металлических, так и от неметаллических примесей. Недостатком метода является невозможность очистки от тех примесей, растворимость которых не падает с понижением температуры.

Если требуется уменьшить содержание примесей в жидкометаллическом теплоносителе ниже уровня, достижимого с помощью холодных ловушек, применяют *горячие ловушки*, включаемые в байпасную линию. В этих ловушках, заполненных труднорастворимыми геттерами, например, цирконием или титаном в виде тонкой фольги, поддерживается высокая температура (выше температуры основного тракта), чтобы поглощение, например, кислорода, шло с достаточной скоростью.

В некоторых случаях целесообразно использовать легкорастворимые геттеры (Li, Ca, Mg и т.д.), вводимые в теплоносители для снижения их взаимодействия с конструкционными материалами. Наличие в теплоносителе растворенного геттера, с одной стороны, облегчает его очистку от примесей, так как переводит их в труднорастворимые, термодинамически стойкие соединения, легко удаляемые холодной ловушкой, а с другой стороны, снижают термодинамическую активность примесей в теплоносителе, что препятствует образованию на поверхности конструкционных материалов нежелательных продуктов коррозионного взаимодействия (например, комплексных оксидов). Так, при введении в натрий небольших количеств лития резко улучшается коррозионная стойкость ванадия, ниобия, тантала, как и в случае использования горячей ловушки.

Введение в расплав *ингибиторов*, связывающих кислород или образующих защитные пленки, снижает коррозию и перенос массы. Например, 1 % Ba, введенного в жидкий натрий при $T = 550$ °C,

снижает перенос массы в контуре из нержавеющей стали в 10 – 100 раз.

При использовании инертных газов в качестве защитной атмосферы содержание в них неметаллических примесей не должно превышать предельно допустимых концентраций.

В процессе эксплуатации жидкометаллической системы должна быть исключена или сведена к минимуму возможность аварийного попадания в теплоноситель коррозионно-опасных примесей (например, углерода или кислорода в активных формах и воды) для предотвращения ускоренного повреждения или разрушения узлов системы. Этого можно достигнуть с помощью правильного выбора конструкции, конструкционных материалов, их сочетаний, режимов их эксплуатации, тщательного проведения технологических операций сборки изделия, (включая операции сварки и термообработки), всестороннего контроля состояния металла изделия и исключения ошибок при эксплуатации.

8.5. Защита от коррозии на стадии проектирования и разработки конструкций

8.5.1. Коррозия и вопросы конструирования

Среди большого числа вопросов, которые необходимо решить *при конструировании* наиболее стойкой и надежной в коррозионном отношении конструкции с заданным сроком службы, основными являются следующие:

1) правильный выбор материалов и средств противокоррозионной защиты;

2) нахождение наиболее удачной конструктивной формы элементов и конструкций;

3) применение методов сборки элементов, исключающих по возможности локальные виды коррозии (щелевую и питтинговую);

4) рациональные методы сочетания разнородных материалов, исключающих контактную коррозию.

8.5.2. Выбор материалов и их совместимость в конструкции

При конструировании отдельных узлов или конструкций материалы выбирают с учетом их рабочих характеристик. В то же вре-

мя следует рассматривать не каждый материал в отдельности, а весь комплекс материалов как единое целое. Необходима оценка стойкости материалов к коррозии в различных условиях в конкретной среде, влияние продуктов коррозии на объект или среду, склонность к виду коррозии, тенденция к коррозионным разрушениям в результате применения таких операций при изготовлении и сборке, как сварка, штамповка, механическая обработка, термообработка, металлизация и т.п.

Неметаллические конструкционные материалы должны иметь низкое влагопоглощение, стойкость к грибкам и микроорганизмам, стойкость против разрушения в заданном интервале температур, химическую совместимость с другими материалами, стойкость к воспламенению и электрическим разрядам. Более стойкие материалы надо применять для изготовления наиболее ответственных деталей.

Для теплопередающих узлов не должны применяться материалы, на которых при эксплуатации образуется толстая окалина.

Проектируемая конструкция должна быть ремонтно-пригодной как для замены отдельных деталей, так и для возобновления средств защиты. При конструировании не подлежащих ремонту узлов не следует сочетать материалы с кратковременным и длительным сроками службы.

В процессе проектирования следует выбирать материалы, образующие совместимые пары или сочетания при эксплуатации их в электропроводящей среде. Для этого необходимо оценить взаимное влияние материалов, вызываемое различными причинами: непосредственным контактом между различными металлами, изменениями полярности, электролитическим переносом через среду, перемещением металлических частиц с потоком жидкости (теплоносителем), вредным влиянием блуждающих токов и другими отрицательными эффектами (химическими, термическими, радиационными и др.), возникающими вследствие близкого расположения материалов.

Желательно использовать металлы, близко расположенные в ряду напряжений (см. табл. 8.10), если известны величины плотности токов, протекающих между ними в условиях эксплуатации.

Крепежные детали и изделия (заклепки, болты, гайки, шайбы) должны быть изготовлены из металла, совместимого с обеими соединяемыми деталями и обладать слабыми катодными свойствами. Если нельзя избежать соединения несовместимых металлов (например, медный сплав и алюминий), следует разделять их диэлектриком (рис. 8.50) или третьим металлом, уменьшающим разность потенциалов между ними (рис. 8.51).

Контактирующие с бронзой (например, водопроводный кран) участки стальных деталей (трубы) покрывают цинком или лаком.

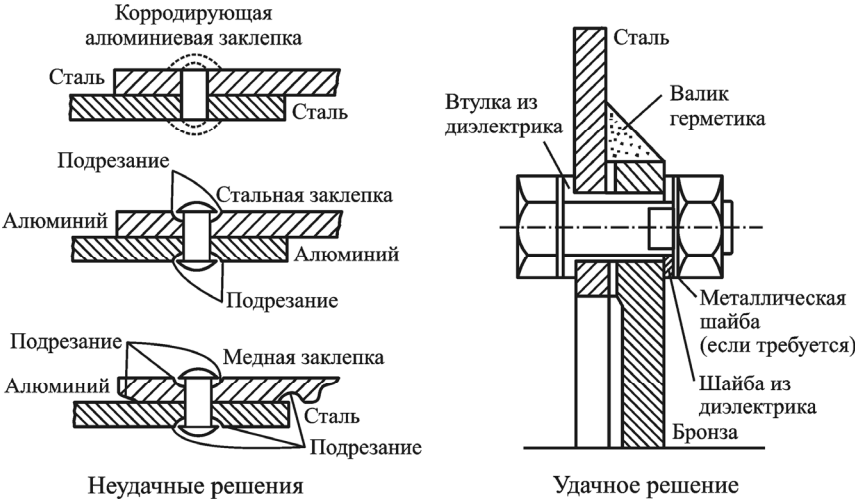


Рис. 8.50. Защита деталей из несовместимых металлов диэлектрическими прокладками

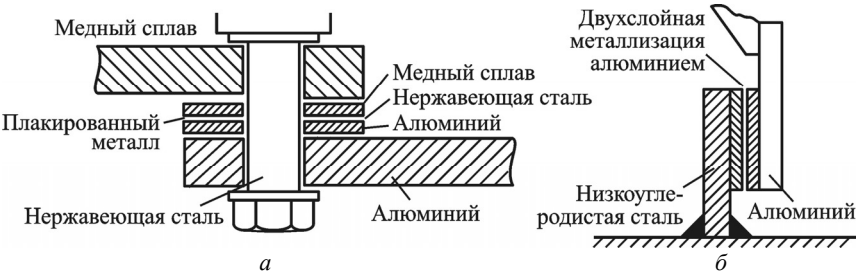


Рис. 8.51. Применение металлических прокладок для защиты деталей: *а* – в виде биметаллического пакета; *б* – в виде металлизационного покрытия обоих металлов, образующих подвижное или фиксированное соединение

Защиту деталей из несовместимых металлов можно осуществлять и за счет удлинения путей электролитического переноса (рис. 8.52).

Площадь анодной поверхности соединяемых деталей (из менее благородных металлов) должна быть как можно больше (рис. 8.53) или между ними должен находиться слой изоляции.

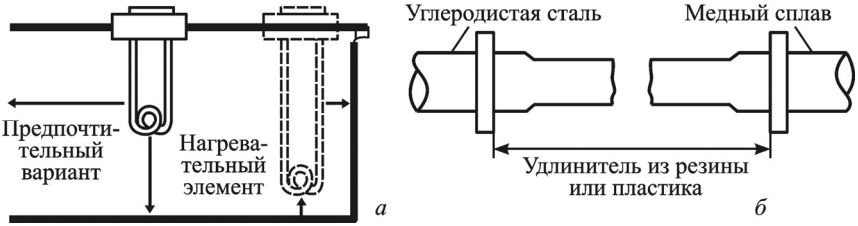


Рис. 8.52. Защита деталей из несовместимых металлов:
а – расположение нагревательного элемента дальше от стенок стальной ёмкости;
б – трубки из разных металлов соединяются через удлинитель

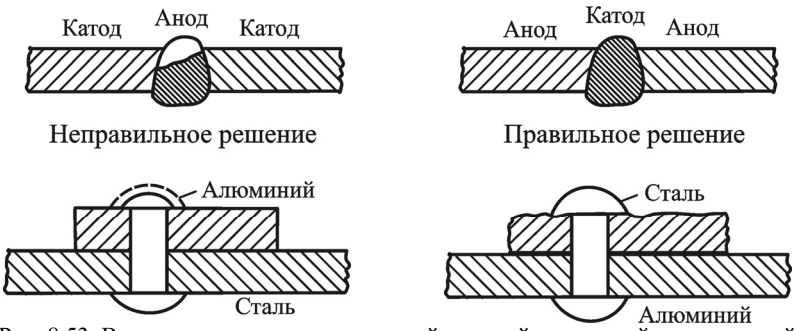


Рис. 8.53. Влияние соотношения площадей анодной и катодной поверхностей на коррозию в сварных и заклёпочных соединениях

8.5.3. Выбор рациональной формы элементов и конструкций

При разработке отдельной детали ее геометрические формы должны определяться применением и взаимосвязью с другими деталями конструкции и окружающей средой. Формы деталей должны быть простыми, плавными и обтекаемыми, обеспечивающими

равные условия воздействия среды и функционирования всех частей проектируемой конструкции.

При выборе рациональных форм элементов металлоконструкций и их сочетаний важно исключить доступ и удержание влаги в виде конденсата на ответственных участках, скопление нежелательных твердых частиц или отходов, которые могут воздействовать на внутренние поверхности изделия (рис. 8.54).

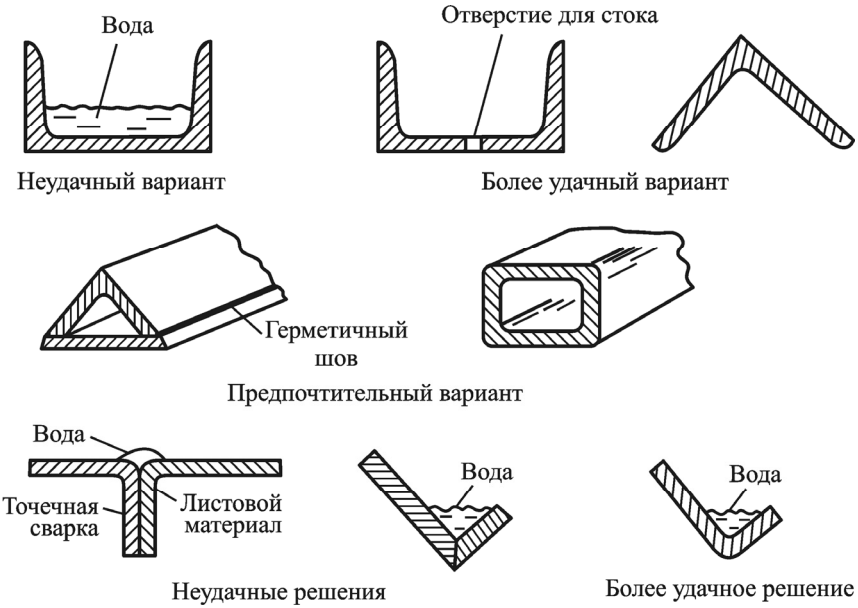


Рис. 8.54. Примеры выбора рациональных форм изделий (деталей) и их сочетаний

Закругленные контуры и углы лучше обеспечивают непрерывность поверхности и предпочтительнее поверхностей, образующих острые углы, что позволяет получать на них равномерные защитные (органические и неорганические) покрытия (рис. 8.55).

По возможности следует избегать соединений деталей из разнородных металлов внахлестку и образования зазоров и щелей, где коррозия протекает значительно активнее, чем при плотном контакте. Особенно это относится к поверхностям теплообмена, границам между металлами и пористыми материалами или к условиям, характеризуемым наличием неорганических химических ве-

ществ или растворенного кислорода в окружающей водной среде (рис. 8.56).

Если нельзя избежать зазоров и щелей, необходимо принимать меры для предотвращения доступа к ним коррозионно-активных веществ путем улучшения геометрических форм, подгонки деталей друг к другу и обеспечения чистоты обработки поверхности, либо тщательно их герметизировать.

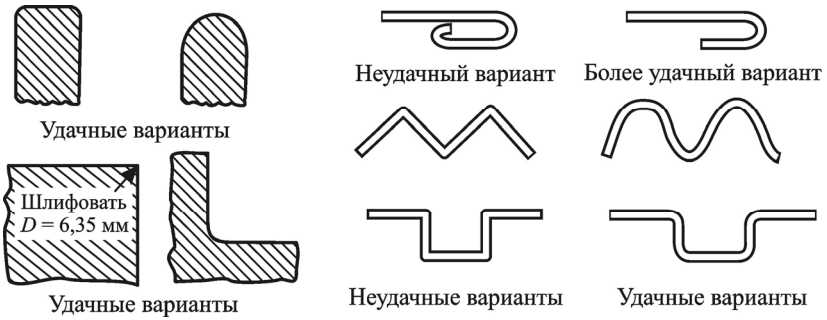


Рис. 8.55. Варианты форм конструктивных элементов, подлежащих защитным покрытиям

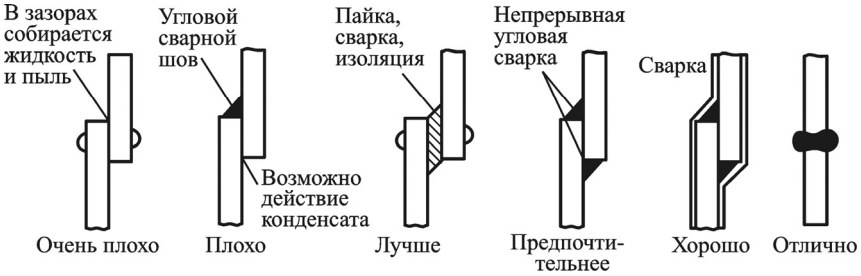


Рис. 8.56. Варианты соединения элементов металлоконструкций из листового материала

При разработке конструкций, испытывающих воздействие потоков жидкости, необходимо придавать проектируемым объектам формы, способствующие снижению слишком высокой скорости, турбулентности потока и образованию газовых пузырьков (рис. 8.57). При необходимости надо предусмотреть отражатели или сменные пластины для защиты от ударного воздействия струи.

При конструировании оборудования, включающего резервуары, сосуды и транспортирующие жидкость трубопроводы, придавать их внутренним поверхностям обтекаемые формы, облегчающие сток, не допускать выступов и тупиков, вызывающих турбулентность и застойные зоны по всей линии системы.

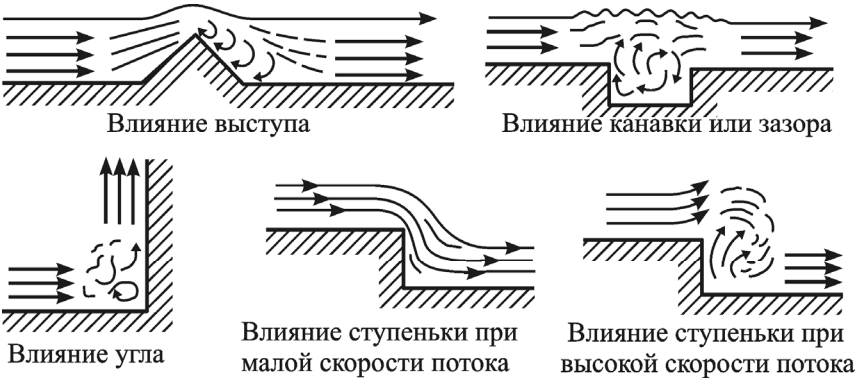


Рис. 8.57. Влияние геометрии форм металлоконструкций на появление турбулентности в движущейся жидкости

8.5.4. Учет влияния механических нагрузок

Оптимальным решением проектируемого объекта является его коррозионная стойкость в сочетании с механической прочностью при эксплуатации в конкретной среде.

Прочность материалов зависит от ряда статических и циклических напряжений, возникающих в условиях эксплуатации. Это, во-первых, растягивающие напряжения, обусловленные геометрическими формами деталей; во-вторых, напряжения, возникающие при изготовлении и сборке (включая термообработку и сварку); в-третьих – рабочие напряжения.

В ряде случаев к механическим факторам, усиливающим коррозионное разрушение материалов, следует отнести вибрацию и неустойчивые колебания, а также ударное воздействие.

Для изготовления тяжело нагруженных и ответственных сооружений и деталей оборудования, предназначенных для работы в жестких условиях, лучше не применять металлы и сплавы, склон-

ные к коррозионной усталости, коррозионному растрескиванию и водородной хрупкости. Следует предпочитать материалы стойкие одновременно к межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением, особенно при наличии остаточных и возникающих вновь напряжений.

В средах, где возможно коррозионное растрескивание, коррозионная усталость и фреттинг-коррозия, любой выбор пар разнородных металлов должен быть основан на использовании совместимых материалов. Чтобы предотвратить коррозионное растрескивание, вызываемое растягивающими напряжениями, конструктор должен предусмотреть операции по предварительной обработке изделий, в частности, гибке, штамповке, пластической деформации, которые должны проводиться в отожженном состоянии с минимально возможными на практике величинами напряжений или предусмотреть снятие их поверхностной обработкой или термообработкой.

Сочетание пульсирующих нагрузок и концентрации напряжений приводит к коррозионной усталости. Для повышения усталостной прочности, а также для создания остаточных сжимающих напряжений на одной или обеих трущихся поверхностях следует предусмотреть операции обработки изделий, позволяющие вызвать механическое и дисперсионное упрочнение, измельчение зерна и фазовые превращения металла. Такими операциями являются термообработка, пламенная закалка, закалка индукционным нагревом, цементация или азотирование, обработка потоками ионизированных и нейтральных атомных частиц и электронов, лазерное облучение поверхности.

При наличии вибраций высокой частоты сопрягаемые детали подвергаются незначительному относительному перемещению (скольжению), что может явиться причиной локализованного разрушения контактируемых поверхностей. Предупредить этот вид разрушения на стадии проектирования можно: отсутствием конструктивных элементов, передающих вибрацию; введением барьеров между металлами, скользящими относительно друг друга; посредством увеличения сжимающей нагрузки до прекращения взаимного скольжения.

8.5.5. Рациональные способы сборки конструкций

Основными видами соединений деталей являются болтовые и клепаные соединения, сварка, пайка и клейка. Выбор вида крепления деталей и технологии сборки конструкции проводится с учетом конструктивных особенностей и условий эксплуатации.

Крепежные болтовые (*винтовые*) *детали* должны обеспечивать надежное соединение металлических элементов, а также их легкую разборку. При эксплуатации в агрессивных средах крепежные детали не должны быть анодными по отношению к обеим соединяемым деталям. Если используются крепежные детали из металла, являющегося анодным по отношению к катодной соединяемой детали, а диэлектрическое разделение применить нельзя, то на крепеж следует нанести покрытие из более электроотрицательного металла (например, алюминия, цинка или кадмия) или использовать герметизацию (капсулирование), например, цинкохроматным грунтом (рис. 8.58).



Рис. 8.58. Герметизация болтового соединения

Надежность *соединений клепкой* в значительной степени зависит от коррозионной стойкости заклепок, технологии их постановки и способа защиты соединения. Металл заклепок в соединениях должен быть электроположительнее основного металла, в противном случае ответственная часть конструкции, обеспечивающая прочность и занимающая малую площадь, оказывается в контакте с катодной поверхностью и подвергается коррозии (рис. 8.59,*а*).

При использовании гальванически оцинкованных или металлизованных цинком стальных шайб уменьшается контактное разрушение анодного металла заклепки (рис. 8.59,*б*). Эксплуатация соединений с помощью заклепок в агрессивных средах предполагает дополнительную защиту в виде специальных покрытий (например,

из цинкохроматных грунтов) (рис. 8.59,*в*). При правильном расположении заклепок в конструкции устраняется возможность попадания и скопления электролита в щелях и зазорах вблизи клепанных соединений.

Избежать возникновения щелевой коррозии в клепанных соединениях можно путем уплотнения зачеканкой или размещением между соединяемыми деталями прокладки из пластиков или резины, что способствует не только герметизации соединения двух деталей, но и препятствует протеканию контактной коррозии.

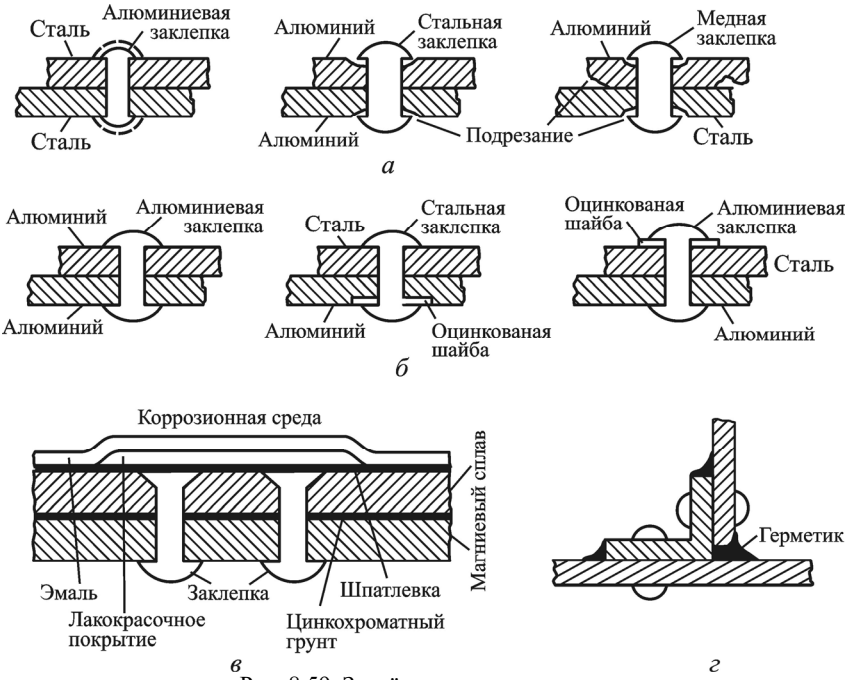


Рис. 8.59. Заклёпочные соединения:
а – неудачное решение; *б* – удачное решение; *в* – изоляция контактов;
г – исключение щелевой коррозии

Сварка является универсальным и широко распространенным способом соединения деталей, конструкций и сооружений. Кроме обычных требований к сварочным соединениям, таких как отсутствие в них трещин, пор, шлаковых включений и других дефектов макро- и микроструктуры, в зависимости от условий эксплуатации

и ответственности соединения, к ним предъявляются специальные требования: высокая стойкость шва и околошовной зоны против общей и межкристаллитной коррозии, жаростойкость и жаропрочность, пластичность и ударная вязкость и др.

Одним из недостатков сварных соединений является возникновение значительных по величине остаточных напряжений. С целью снижения их вредного влияния на прочностные свойства изделия следует стремиться к сокращению скопления сварных швов, их пересечение, образование замкнутых контуров, ограничивать применение сварки внахлестку, использовать сварку встык, обеспечивать плавные переходы между свариваемыми деталями, снимать остаточные напряжения термообработкой.

Примеры удачных и неудачных вариантов соединения деталей сваркой приведены на рис. 8.60.

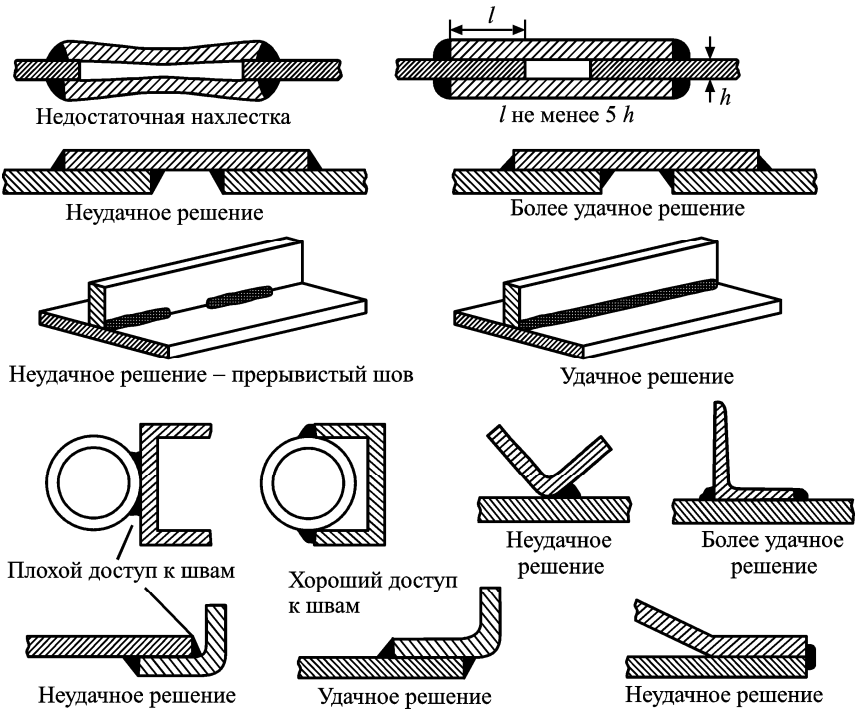


Рис. 8.60. Примеры сварных соединений

Соединение пайкой отличается от сварки тем, что при сварке основной и присадочный материалы находятся в расплавленном состоянии, а при пайке основа не плавится. Процесс получения неразъемного соединения основан на физико-химическом взаимодействии твердого паяемого и жидкого (расплавленного) присадочного металлов.

Используемые для пайки (как и для сварки) металлы и припои должны быть более благородными (катодными), чем соединяемые металлы, и совместимы с ними.

Для обеспечения надежного соединения пайкой необходимо соблюдать ряд технологических приемов. Например, достигать равномерного зазора между соединяемыми деталями на этапе сборки (рис. 8.61,*а*), обеспечивать фиксацию соединяемых деталей в процессе пайки; обеспечивать равномерность (по толщине) расположения припоя между соединяемыми деталями (рис. 8.61,*б*); в трубчатых соединениях следует избегать пайки встык, лучше паять внахлестку (рис. 8.61,*в*).

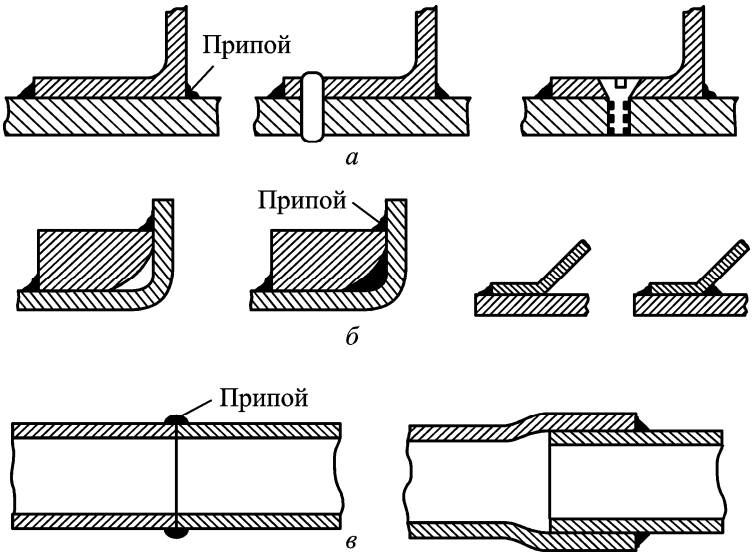


Рис. 8.61. Примеры правильного и неправильного соединения с помощью пайки: *а* – соблюдение и фиксация равномерного зазора между соединяемыми деталями; *б* – равномерность расположения припоя; *в* – пайка внахлёстку – более предпочтительный вариант

Склеивание металлических деталей по сравнению с традиционными соединениями имеет ряд преимуществ. В большинстве случаев склеивание создает герметичное соединение, не ослабляет сечения сопрягаемых деталей, равномерно распределяет напряжения по всей плоскости соединения, обеспечивает высокую циклическую прочность соединения, создает прочное, плотное и коррозионно-стойкое соединение разнородных металлов, сохраняет гладкую поверхность деталей. Однако клеевые соединения плохо выдерживают совместное действие изгибающих моментов и отрывающих усилий, а при повешенных температурах их несущая способность снижается. Эти недостатки устраняются при введении смоляных клеев в заклепочные, сварные, резьбовые соединения.

Клееметаллические соединения лишены многих недостатков, присущих металлическим креплениям и чисто клеевым соединениям. Клеевой шов снижает концентрацию напряжений у сварных точек, заклепок, болтов, что повышает прочность комбинированного соединения, в особенности при циклических нагрузках. Достоинства соединений с применением клеев – высокая вибро- и коррозионная стойкость в агрессивных средах.

Правильный выбор и тщательное проведение технологических операций по сборке и соединению деталей способствует предотвращению или замедлению коррозионных процессов при эксплуатации конструкций в заданных условиях.

Контрольные вопросы

1. Какие материалы считаются совместимыми?
2. Какую природу имеет взаимодействие материалов со средой?
3. Что понимают под терминами «коррозия» и «коррозионная стойкость»?
4. Назовите меры оценки коррозионной стойкости материалов.
5. В чем суть коррозионных проблем?
6. Что означают прямые и косвенные коррозионные потери?
7. Что является основной причиной коррозии металлов?
8. Какие процессы являются равновесными и какие неравновесными?
9. Какова роль термодинамики и кинетики при исследовании процессов коррозии?
10. По каким признакам классифицируют процессы коррозии?
11. Назовите наиболее опасные виды коррозии материалов.

12. В чем суть химической газовой коррозии?

13. Что понимают под термином «жаростойкость»?

14. Что называется упругостью диссоциации оксида и какова ее роль в процессах коррозии?

15. Чем характеризуется реакционная способность (химическое сродство) металлов к окислителю?

16. Что такое «физическая адсорбция» и «хемосорбция»?

17. Какие места поверхности наиболее благоприятны для адсорбции молекул кислорода?

18. Какова роль адсорбционных процессов при формировании оксидных пленок на металлах?

19. Каким требованиям должна удовлетворять оксидная пленка, чтобы быть защитной?

20. Объясните роль эпитаксии при формировании прочных защитных оксидных пленок на металлах.

21. Объясните механизмы и условия образования защитных и незащитных пленок на металлах.

22. По каким законам растут оксидные пленки при низких и высоких температурах?

23. Каковы причины разрушения образовавшихся оксидных пленок?

24. Каковы основные положения теории окисления Вагнера?

25. В чем суть теории формирования тонких пленок?

26. В каких случаях образуется многослойная окалина на металле?

27. При каких температурах возможно существование трех устойчивых оксидов на поверхности железа?

28. Наличие какого или каких оксидов в слое окалины снижает защитные свойства пленки на железе?

29. Назовите наиболее обоснованные теории легирования для повышения жаростойкости и требования, предъявляемые к легирующим элементам.

30. Назовите основные легирующие элементы стали, повышающие ее жаростойкость.

31. Перечислите внешние и внутренние факторы, влияющие на скорость химической газовой коррозии металлов.

32. Объясните влияние температуры на химическую газовую коррозию.

33. Каково влияние давления и состава газа на скорость коррозии?

34. Каково влияние состава и структуры сплава на химическую газовую коррозию?

35. Объясните влияние предварительной деформации и обработки поверхности на скорость коррозии.

36. Каковы особенности коррозионных процессов в углекислом газе и гелии, используемых в качестве газовых теплоносителей?

37. Каковы причины коррозии материалов в органических теплоносителях?

38. Чем отличается электрохимическая коррозия от химической?

39. Что является основной причиной электрохимической коррозии?

40. Чем определяется электрохимический характер разрушения металлических материалов?

41. Какими свойствами как коррозионной среды характеризуются электролиты?

42. Какие процессы происходят при работе гальванического элемента?

43. Какова роль микрогальванических элементов в процессах электрохимической коррозии?

44. Какие явления происходят на границе раздела фаз металл-электролит?

45. Что представляет собой двойной электрический слой и какова его роль в электрохимических процессах?

46. Что такое электродный потенциал и какова его роль в процессах электрохимической коррозии металлов?

47. Какими физическими факторами определяется место элемента в ряду стандартных потенциалов?

48. Какую информацию дают диаграммы Пурбе?

49. В чем суть явления поляризации и какова ее роль в коррозионных процессах?

50. Что такое электродное перенапряжение и чем оно характеризуется?

51. Что такое водородная и кислородная деполяризация?

52. Какова кинетическая зависимость анодного и катодного процессов от электродного потенциала?

53. Какую информацию дают коррозионные диаграммы?

54. Чем характеризуется пассивность металла и какие факторы влияют на нее?

55. Каков механизм явления пассивности?

56. Что такое перепассивация и от каких факторов она зависит?

57. Какую информацию дает анодная поляризационная диаграмма?

58. Каковы особенности коррозии конструкционных материалов в пароводяной среде?

59. Какие внутренние факторы влияют на процессы электрохимической коррозии металлов?

60. Назовите основные внешние факторы и опишите их влияние на скорость электрохимических процессов коррозии?

61. В каких случаях и каким образом осуществляется катодная защита металлов?

62. Что такое протекторная защита?

63. К каким металлам применима анодная защита и в чем ее суть?

64. В каких коррозионных средах применяют катодную защиту металлов – протекторную и внешним током, и в каких – анодную защиту внешним током?

65. Из каких параллельно идущих процессов складывается общий коррозионный процесс материалов в жидкометаллических теплоносителях?

66. Каков механизм и особенности взаимодействия при растворении твердого металла в жидком? Какие физические свойства металлов влияют на их растворимость в жидких?

67. Каковы механизмы и особенности термического и изотермического переноса массы в жидкометаллическом теплоносителе? В чем их опасность?

68. Каково влияние примесей в жидких металлах на их совместимость с твердыми материалами?

69. Назовите основные способы снижения коррозии материалов в жидкометаллических теплоносителях?

70. Какие вопросы защиты от коррозии необходимо решать на стадии проектирования?

71. На чем основан выбор материалов в конструкции?

72. Какими свойствами должны обладать неметаллические материалы?

73. Какие материалы являются совместимыми?

74. Какими свойствами должны обладать крепежные детали?

75. Что необходимо предпринять для соединения несовместимых материалов?

76. Как выбрать рациональную форму элементов и деталей конструкции?

77. Какие факторы должны быть учтены при проектировании рациональной конструкции?

78. Какие виды механического воздействия, усиливающие коррозионное разрушение материалов, необходимо учитывать при проектировании и как уменьшить это воздействие?

79. Охарактеризуйте основные способы соединения деталей при сборке конструкций.

Список использованной литературы

1. Абрамович М.Д., Вотинов С.Н., Иолтуховский А.Г. Радиационное материаловедение на АЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 136 с.

2. Бескоровайный Н.М., Иолтуховский А.Г. Конструкционные материалы и жидкометаллические теплоносители. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 164 с.

3. Бескоровайный Н.М., Калин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов: Учебник для вузов. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 704 с.

4. Бескоровайный Н.М., Беломытцев Ю.С., Абрамович М.Д. и др. Конструкционные материалы ядерных реакторов. Ч. 1. Ядерные и теплофизические свойства, основы коррозии и жаропрочности: Учебное пособие для вузов. – М.: Атомиздат, 1972. – 240 с.

5. Баландин Ю.Ф., Горынин И.В., Звездин Ю.И. и др. Конструкционные материалы АЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 280 с.

6. Герасимов В.В., Монахов А.С. Материалы ядерной техники. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 288 с.

7. Бялобжеский А.В., Цирлин М.С., Красилов Б.И. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 224 с.

8. Делян В.И. Защита металлов от коррозии на этапе проектирования и ремонта оборудования: Курс лекций. – М.: МИСиС, 1995. – 76 с.

9. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.

10. Жуков А.П., Малахов А.И. Основы металловедения и теории коррозии. – М.: Высшая школа, 1991. – 168 с.

11. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. – М.: Металлургия, 1985. – 88 с.

12. Неверов А.С., Родченко Д.А., Цырлин М.И. Коррозия и защита материалов: Учебное пособие. – Минск: Выш. школа, 2007. – 222 с.

13. Плудек В.Р. Защита от коррозии на стадии проектирования / Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 438 с.

14. Улиг Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Пер. с англ. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.

15. Мровец С., Вербер Т. Современные жаростойкие материалы: Справ. изд. / Пер. с польск. – М.: Металлургия, 1986. – 360 с.

16. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действим теплоносителей, хладагентов и рабочих тел: Справ. изд. / А.М. Сухотин, А.Ф. Богачев, В.Г. Пальмский и др.– Л.: Химия, 1988. – 360 с.

17. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы: Учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1993. – 416 с.

18. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2002. – 336 с.

19. Скалли Дж. Основы учения о коррозии и защите металлов / Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 223 с.

20. Стаценко В.И. Совместимость и коррозия материалов. Ч.1. Химическая коррозия: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2007. – 80 с.

21. Стаценко В.И. Твердофазные реакции в материалах. Ч.2. Классификация и кинетика: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2004. – 76 с.

22. Стаценко В.И. Термодинамика поверхностей и поверхностных явлений: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 1999. – 112 с.

23. Люблинский Е.Я. Что нужно знать о коррозии. – Л.: Лениздат, 1980. – 192 с.

24. Михайловский Ю.Н. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. – М.: Металлургия, 1989. – 104 с.

25. Невзоров Б.А., Зотов В.В., Иванов В.А. и др. Коррозия конструкционных материалов в жидких щелочных металлах. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.

26. Эрдеи-Груз Т. Химические источники энергии / Пер. с нем. – М.: Мир, 1974. – 304 с.

27. Люблинский Е.Я. Электрохимическая защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1987. – 96 с.

28. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1976. – 544 с.

29. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: в 2 т. Т.1. / Под ред. А.А. Герасименко / – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с.

30. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века / В.Н. Михайлов, В.А. Евтихин, И.Е. Люблинский, А.В. Вертков, А.Н. Чуманов. – М.: Энергоатомиздат, 1999. – 528.

Адгезия 470, 485
Аддитивность 32, 36, 45, 52, 53, 108, 121
Адсорбция: 399–409, 416, 421–422
  в бинарных системах 399–401
  многослойная 404–406
  неравновесная 399
  примесей 399–409, 416
  равновесная 399–401
  физическая 458–460
  химическая 458, 460–462, 482, 530
Активаторы 531,533, 543
Активность 118–120, 123, 133, 348–349, 352, 357
Аллотропия 86, 231, 292, 308, 310–311, 485, 495
Анализ:
  структурный 338–341, 343–345
Ассоциации 356
Аустенит 293–303, 450, 496, 564

Бертоллиды 288–290

Вектор:
  волновой 340, 347, 356
  обратной решетки 340–341
  рассеяния 340
Величина:
  аддитивная 32, 36, 45
  избыточная 117, 123, 133, 135 –137, 139, 144, 157, 164
  интенсивная 36, 39, 54
  критическая 199, 203, 205, 228–230, 239, 245, 248, 260–262, 274
  молярная 23, 53–55, 61, 63–65, 71–72, 76–80, 82, 103–109, 111–112, 114, 558
  парциальная 23, 54, 104–106, 107–123, 133, 135–136, 144, 147, 150, 166, 343–345, 347, 351–352, 452–456, 458, 477, 493–494, 534
  стандартная 23, 68–73
  термодинамическая 18–28, 31, 37–38, 40–51, 53–54
  экстенсивная 36–39, 45, 52
Вещество: 15–17, 19, 28,
  индивидуальное 61, 68–70, 72, 74–75
  стандартное 68–70
Взаимодействие:
  межатомное 331–332, 337
  примесей в многокомпонентных системах 408–410
Восстановитель 505, 515–516
Восстановление 451, 502, 505, 511, 513, 515–516, 518, 520, 522–523, 527, 531
Выделение из пересыщенного твердого раствора 180–181, 271
Выравнивание:
  зонное 374

концентрационное 180, 184
Вюстит 475–476, 483, 488, 534

Газ идеальный 28, 61, 66–67
Гальванический элемент: 501–503, 505, 512–513, 516, 518
Якоби–Даниэля 508–509
Гематит 483, 485, 534
Гидразин 541
Гидратация 501, 508, 516–517, 548
Градиент температуры 360–361, 373, 376
Граница растворимости 172
Графит в чугунах 303–306
Графитизация Fe-C-сплавов 304

Давление: 19, 22–23
диссоциации 454–455
насыщенного пара 80, 106, 119–120, 140
стандартное 23
Дальтониды 288–290
Движущая сила:
коагуляции 182
фазового перехода 85
фазового превращения 85
Двойникование 428
Дендриты: 270–271, 377– 381, 386
ветви дендрита 270–271, 377–378, 380–381, 398
ветвление дендритов 379–381, 396
вырождение дендритов 396
междендритная пористость 381
рост дендритов 377
– неравновесный 379
– неустойчивый 379
– свободный 377–378
– три стадии роста 378
укрупнение дендритов 381
– динамическое 381
– изотермическое 381
условия роста центрального ствола дендрита 378
центральный ствол 377
ячеистые 386–387
Денуклеация 398
Депассиваторы 531
Деполяризация 521, 525, 539, 542–546, 550
Диаграмма (ы): 78, 81, 85, 126, 142, 147
давление-температура (PT-диаграммы) 78, 226–228, 230–232
– для воды 230
– для гексафторида урана 232
давление–температура–состав (PTX-диаграмма) 242–243
двойные (бинарные)
– анализ 307–313
– ошибки построения 313
– правила построения сложных диаграмм 307–313
железо-углерод 291–307
– метастабильная диаграмма 292, 299
– стабильная диаграмма 292

– структурные составляющие 259, 261–262
метатектическая 275–276
монотектическая 272–274
монотектоидная 272–274
однокомпонентные 225– 232
перитектическая 276–281, 393
перитектоидная 281–283
поляризационная 527–528, 532, 549
Пурбе 518, 520
с наличием трехфазного равновесия 248–254
с наличием упорядочения 246–248
с неограниченной растворимостью 112–113, 124, 127, 143, 157, 159, 162, 234–236, 244, 260, 322
с ограниченной растворимостью 142, 176–177, 244, 254–256, 258, 271, 275–276, 284, 296, 311–312, 315, 320
с промежуточными фазами 285–291
с расслоением твердого раствора 244–246
синтектическая 283–285
состояния 78
тройные 313–323
– изображение состава 313–314, 321
– модели 320–322
эвтектическая 254–266
эвтектоидная 266–268
Диссоциация: 454–455, 458, 461, 477
электролитическая 500
Доля молярная 103, 109

Жаростойкость 453, 468, 486–490, 495–496
Жидкость моноатомная 341

Закон (ы):
Генри 142
Рауля 140, 349
сохранения массы 19
сохранения энергии 17, 19, 24–25, 27, 35
термодинамики второй 27, 30, 35–36
термодинамики нулевой 27
термодинамики первый 17, 23, 25, 27
термодинамики третий 30, 32
Зародыш (и): 94–102, 172
двумерное образование 369
критический 364–366
сверхкритический 364
Зарождение новой фазы:
гетерогенное 100–102, 363, 366–367
гомогенное 95–97, 363–364, 367
Затвердевание:
гетерогенное 100–102, 363, 366
гомогенное 95–100, 363–364
закономерности 363
двойных сплавов
– доэвтектических 262
– заэвтектических 298
– изоморфных 238

– метатектических 275–276
– перитектических 280
– синтектических 285
– эвтектических 262–263, 387–393
дендритная форма затвердевания 377
контролируемое 360
неравновесное 270
нормальное 371, 373–375
перитектики 280
при конвекции 373
при отсутствии перемешивания 371–372
при перемешивании 373–374
при ускоренном охлаждении 268–272
равновесное 268–269
с искривленной поверхностью раздела 376, 379
«чистых» двойных эвтектик 388, 390
эвтектики 262–263
Защита: 526, 549
анодная 549, 552–553
катодная 549–552
кислородная 553
протекторная 551–552
электрохимическая 549

Идеальный газ 28, 61, 66–67
Изменения микроструктурные 423
Ингибиторы 541–543, 568
Инокуляция 397
Интерпретация сложных диаграмм равновесия 309
Ион:
гидратированный 501, 504, 507, 523, 530
ион-атом 506
сольватированный 501, 504

Калория 24
Кластер (ы): 356
атомов 162, 356
кристаллоподобный 337
медно-обогащенные 424
медные 423
Коагуляция карбидной фазы 418
Количество фазы 237
Комплекс (ы) 356–359, 397
Компонент (ы): 74
независимый 83
определение 74
раствора 102
чистый 103
Конкуренция примесей при адсорбции на одном стоке 406
Конода:
в тройной системе 315, 318
определение 233
Константа равновесия 357
Концентрация: 22, 102
массовая 104
молярная 103
Координационная сфера: 194–195, 335–336, 343
первая 335
Координационное число: 123, 144, 335, 343, 345–346, 368
среднее 343, 345

парциальное 345
Коррозия:
атмосферная 447
биологическая 446
газовая 446, 451
избирательная 450
кавитационная 451
контактная 449
компонентно-избирательная 450
межкристаллитная 449–450
местная 449
неравномерная 447
общая 447
под напряжением 448, 451
подземная 447
равномерная 447
радиационная 446
сплошная 447
структурно-избирательная 450
фреттинг-коррозия 451
химическая 446, 451
щелевая 449, 578
электрохимическая 446, 499
эрозионная 440
Коэффициент (ы):
активности 120, 122–123, 133, 138–141, 145, 357
распределения 116, 370
– равновесный 370
– эффективный 371
стехиометрический 48–49
объемного расширения 61
термического расширения 61
Красноломкость 429
Кривая (ые):
испарения 230
охлаждения 239
плавления (PT-диаграмма) 227
Кривизна поверхности 376
Кристалл:
идеальный 333
Кристаллизация:
вторичная 262, 271, 275
интервал 238, 242, 245
неустойчивость сферических центров кристаллизации при их росте 378
Критерий:
равновесия 91
стабильности 94
Критические точки:
в двойных системах 245, 248, 260
в однокомпонентных системах 228–229

Ледебурит 298, 302–304
Ликвация в двойных сплавах 239
Ликвидус: 114, 154–155
в двойных системах 154–155, 238, 240–242
проекции в тройных системах 320, 322
Лимитация 397
Линия (и):
А-линии (диаграмма Fe-C) 291–307
ликвидуса 154–155, 234, 393
солидуса 154–155, 235
сольвуса 256
фазовых равновесий 85
Литье: 398

реолитье 398
тиксолитье 398
фракционное 398
электрошлаковое 398
Ловушки:
горячие 568
холодные 567–568

Маггемит 485
Магнетит 483–484, 488, 534
Максимум (ы):
температуры в двойных системах 241
энтропии 31, 37–40, 56
Мартенсит: 90–91, 185–188, 190
в Fe-C-сплавах 396, 418
неравномерный распад 418
Метод (ы):
EXAFS 358
акустической эмиссии 431
дифракционные 337–338
Механизмы:
роста твердой фазы 368–369
Миграция атомов:
поперечная диффузионная 388
Микролегирование 430
Минимум:
температуры плавления 241, 312
термодинамических потенциалов 50, 51, 57, 58, 91, 151
Модель (ли):
БЭТ 404
Мак Лина 400
растворов 109–111, 123–124, 131, 135, 139, 142, 144–147
тройных диаграмм 328, 331
Модифицирование расплава: 397
инокуляция 397
лимитация 397
Момент:
электронно-статический 431
Монотектика 272–274
Монотектоид 274
Морфология поверхности раздела 376

Наклеп фазовый 426
Напряжения:
компенсация посадочных напряжений 411
равномерное распределение напряжений 411
релаксация напряжений 411
Натяжение:
поверхностное 366–367
Необратимость 21

Область (ти):
автовозбуждаемые 431
гомогенности 214, 249, 282, 286–287, 289, 291
локального порядка 356
Объем:
молярный 183
парциальный 23, 105
свободный 332
Окисление 439–440, 443, 446
Окислитель 440, 446, 451–452, 499
Остановка температурная 239
Отжиг:
гомогенизирующий 239

диффузионный 239
Охлаждение сплавов:
скорость 268
ускоренное 268
Охрупчивание: 410, 415–421, 423–424
водородное 417
высокотемпературное 417
коррозионное 417
направления снижения 429–432
низкотемпературное 417
обусловленное сварочными напряжениями 417
ОЦК металлов 424
перлитных сталей 420
примесное 417
природное 418
радиационное 420
радиационно-стимулированное 417
тепловое 418
– необратимое 418
– обратимое 418
усталостное 417

Параметр (ы), переменная (ые):
аддитивные 36, 45
взаимодействия 130
внешние 18, 33, 48
внутренние 30, 36– 42, 45
интенсивные 36, 38, 39, 54
критические 164, 167–169, 172, 174, 179, 182, 191, 199, 200, 203, 205
независимые 28, 36, 38–41, 54
порядка 193–195, 333–335
– топологический 333
– физический 334
экстенсивные 36–39, 45, 52
Парциальные:
величины 104–108
Пассиватор 529–530
Пассивность 529
Перенапряжение электродное 520, 524–525, 527–528, 543–544
Перенос массы:
изотермический 554, 559, 561–562
концентрационный 561
термический 559–560
энергетический 561–563
Переохлаждение: 364–365
концентрационное 381, 383
– зона переохлаждения 384
– степень переохлаждения 384
– условия 384
конституционное по Чалмерсу 383
критическое 369
общее переохлаждение жидкости 378
расплава 365
Перепассивация 531–533
Перескок атомов диффузионный 356
Переход (превращение):
фазовый 17, 24, 33–34, 40, 46, 48–49, 55, 73–80, 83–85, 332
– второго рода 86–89

– классификация 86–89
– первого рода 79, 86
Периодичность в распределении примесей: 386
поперечная 385
продольная 386
Перитектика: 276–281, 393
затвердевание 276–281, 393
перитектическое равновесие 279, 393
Перитектоид 281–283
Перлит 300
Плавка зонная 370, 374
Плавление:
инконгруэнтное 214, 216–217, 290
конгруэнтное 211, 214–215, 286
Пластифицирование 428
Пленка:
защитная 466–470
сплошная 468–470, 473
Плоскость (и):
базисные 428
пирамидальные 428
призматические 428
Полиморфизм 74, 86, 90, 185, 188–189, 267, 316
Поляризация: 520–529, 531
активационная 523–524
концентрационная 523
Порядок: 333
ближний 123, 194–195, 200, 207–210, 332, 335, 343
дальний 125, 191, 193–200, 203–207, 333, 343
параметр порядка 333
– топологический 333
– физический 333–334
Постоянная (число):
Авогадро 22
Больцмана 32
универсальная газовая 61
Потенциал: 40, 43–44
Гельмгольца (изохорно-изотермический) 43
Гиббса (изобарно-изотермический) 40, 42, 225–228
перепассивации 532
термодинамический 36, 40
химический 47–53, 57–58, 76, 80
экстремальные свойства 45–47
электродный 510–514, 519
Поток тепловой 363
Правило:
знаков (термодинамическое) 25
отрезков (рычага) 237
Таммана 264, 537
фаз Гиббса 83–84, 228
Юм-Розери 124
Примесь (си):
адсорбционно-активные 403
взаимодействие примесей 408
– в многокомпонентных системах 408
«горофильная» 406
конкуренция примесей 406
Принцип:
возрастания энтропии 31, 33
ле Шателье 21

ориентационного и размерного соответствия 464
П.Д. Данкова 464
Прокаливаемость 432
Процесс: 20–21
адиабатический 19
анодный 504–505
изобарно-изотермический 20, 43, 51
изохорно-изотермический 20, 43, 51
катодный 505
необратимый 21, 33
неравновесный 21, 26, 33–35, 45–46, 50–51, 55
несамопроизвольный 20
равновесный 45
самопроизвольный 21, 26
термодинамический 20–21
Прочность когезивная 412

Работа: 23–24
механическая 24–25, 43
разрушения 411
Равновесие: 16, 18, 36, 53, 83
двухфазное 75, 155, 225, 229, 231, 236
жидкость-твердое 17, 75, 147, 234–235
истинное 268
метастабильное 178, 184, 190, 292, 295
– в системе Fe-C 292, 299
механическое 16
моновариантное 226, 229, 240
нейтральное 92
нонвариантное 161, 226, 229–231, 240
однофазное
– в однокомпонентных системах 225
поверхностных натяжений 366–367
стабильное 92–93, 304
тепловое 27
термодинамическое 16
трехфазное 75, 217–218, 226, 248
– в двойных системах 254, 272, 275–276, 283, 285, 291
фазовое 74, 189, 214, 216, 224
химическое 16–17
Разрушение материала: 412
внутризеренное (транскристаллитное) 412
вязкое (пластичное) 410
вязкость разрушения 411
межзеренное (интеркристаллитное) 412
межфазное 412
место разрушения 430
ОЦК металлов 424
работа разрушения 411
снижение вязкости 417
факторы, влияющие на разрушение 414
хрупкое 410
Раскисление 430
Расплав (ы):
двухкомпонентный 346
классификация расплавов 349

методы воздействия на расплав 395
– термические 397–398
– эффект закалки 397
– эффект переохлаждения 397
– энергетическое 398
– денуклеация 398
модифицирование расплава 397
моноатомный 341
многокомпонентный 346
обработка расплава 395
– высокотемпературная 395
одноатомный 338
переохлаждение расплава 365
переохлажденный 377
расплавы типа *A–B* 334
– вторая группа 352
– первая группа 351
– третья группа 355
скорость охлаждения 396
Распределение атомов:
избирательное 430
упорядоченное 334
Рассеяние:
атомный фактор 340
интенсивность 339
рентгеновского излучения 339
структурный фактор 340
Раствор (ы):
ассоциированные 356–357
идеальные 108, 349
– свойства 113
неидеальные (реальные) 117, 349
– квазирегулярные 142
– регулярные 134, 348
– свойства 138
– субрегулярные 142
– термодинамическое описание 117
разбавленный (предельно) 140–141
совершенный 130, 134
твердый (е)
– затвердевание 238
– изоморфные 242
– двойные 234
– максимумы и минимумы на кривых ликвидуса и солидуса 240–241
– ограниченный 254
– расслоение 163, 165, 236
– температура-состав 235
– ТХ-диаграмма 235
– условия образования 236
Растворимость:
неограниченная 124, 157, 236
ограниченная 142, 176–177
– в жидком состоянии 113, 273, 284
– в твердом состоянии 113, 123, 244, 254
разрыв растворимости в жидком состоянии 273, 284
Релаксация: 21, 39, 50
время релаксации 21, 37
напряжений 411

Реолитье 398
Ресегрегация 407
Рост кристалла (ов):
боковой 368
дендритный 377
– неравновесный 379
– три стадии 378
механизмы роста 368–369
непрерывный 369
неустойчивость сферических центров кристаллизации при их росте 378
ступенчатый 368
твердой фазы 367
условия роста центрального ствола дендрита 378
Ряд напряжений 515

Свойства:
физико-химические 347
физические 347
Связь:
ионная 331
ковалентная 331, 354
металлическая 331, 354
смешанная ионно-ковалентно-металлическая 355
Сегрегация: 209, 394, 399, 410
внутрикристаллитная 394
гравитационная 394
дендритная 394
межзеренная 394
межкристаллитная 394
нормальная 394
«планируемая» зернограничная 430
примесей 394, 410, 429
обратная 394
совместная 423
ячеистая 394
Сечения тройных систем изотермические 315, 317–319, 321–322
Сжимаемость изотермическая 348
Сила (ы):
движущая сила фазового перехода 364
Пайерлса–Набарро 425
Система (ы): 15
адиабатическая 19
бинарная 87, 95, 111, 113, 121–122, 124, 237
гетерогенная 94, 96, 100, 186, 225, 236
гомогенная 94–95, 162, 186, 211, 214–215
двухфазная 45, 75, 78, 95, 155, 159, 161–162, 165, 170, 176, 216
железо-углерод (Fe-C) 291–307
закрытая 19
замкнутая 16
знаков термодинамическая 25
изобарная 19
изолированная 16, 19, 24, 30, 33
изотермическая 19
изохорная 19
многокомпонентная 17
неравновесная 33–36

однокомпонентная 77, 225–232
однофазная 78
скольжения 436
термодинамическая 16, 19
трехфазная 75, 214, 217, 226–228, 248
тройные
– вертикальное сечение 315, 321
– изображение состава 313–314
эвтектическая 253–266
эвтектоидная 253, 266–268
Скол 429
Слой:
двойной электрический 507–509
псевдоморфный 466
Смачивание расплавом 366
Совместимость материалов 437
Солидус: 114, 154–155
в двойных системах 154–155, 160, 215–216, 235
в тройных системах 315, 322
ретроградный 265–266
Сольватация 501
Соотношение:
Холла–Пэтча 425
Состав:
изображение в тройных системах 313
эвтектический 254–265
– определение в двойной системе 260–263
Состояние: 16, 18
агрегатное 47, 58, 68, 74, 76–77, 212
газообразное 232, 331
жидкое 224, 226, 331
конденсированное 331
метастабильное 63, 79, 169, 178
неравновесное 21, 30
предельное 410
равновесное 16, 21, 30–31
раствора 69, 74
стандартное 68
структурное 336, 359
структурно-фазовое 328–329
твердое 331
термодинамическое 16, 18
Сплав (ы):
бинарный типа *A–B* 334
двойные эвтектические
– диаграмма равновесия 254–266
двойные эвтектоидные
– диаграмма равновесия 266–268
доэвтектические 257, 262, 298, 302–303
доэвтектоидные 267, 301
заэвтектические 257, 298, 302–303
заэвтектоидные 267, 302
изоморфные 236, 242–243
монотектические 272–274
монотектоидные 272, 274
перитектические 276–281
перитектоидные 281–283
разупорядоченный 334
синтектические 283–285

упорядоченный 334
эвтектические 257, 352
Степени свободы 84, 228
Структура (ы): 328, 359
атомно-кристаллическая 328
колонийная 390
макроструктура 329
микроструктура 328–329
островковые 405
пластинчато-стерженьковая 392
расплавов 337
стерженьковая 388
столбчатая 385
субструктура 329
эвтектическая 259, 388
– пластинчатая 388
– прерывистая 388
– стерженьковая 392
ячеистая 381, 384–387
ячеисто-дендритная 386–387
Структурные составляющие 259, 261–262
Сфера:
координационная 194–195, 335–336, 343
– первая 335
Схема Иоффе-Давиденкова 415

Температура: 27
абсолютная 27
критическая 164, 167–169, 172, 174, 191, 199, 203
плавления 45, 82, 86, 115, 230, 239
полного структурного разупорядочения 337
стандартная 68
трехфазного равновесия 227–228, 249
фазового перехода 77, 82, 191, 203
хрупко-вязкого перехода 415
– сдвиг температуры 415
эвтектическая 249
эквикогезивная 412
Теплоемкость 59–62
Теплоотвод 360
Теплопередача: 362
коэффициент 363
механизмы 362
Теплопроводность 361
Теплота:
испарения 229
перегрева 360
плавления 229, 360
Термодинамика: 15–32, 35
графическая (геометрическая) 148, 157, 180, 224
неравновесная (необратимых процессов) 93, 186
ограничения 16, 21
стандарты термодинамики 23, 67–73
Термохимия 70–73
Точка:
предельного насыщения 256
тройная 80, 227–229, 231
фигуративная 224
эвтектическая 257
Треугольник:
Гиббса 314
концентрационный 314
– тройные системы 314

Таммана 264
Трещина: 410–412
величина раскрытия трещины 412

Угол смачивания:
краевой 367
Упорядочение:
химическое 346, 352
Уравнение (я):
Ван-Лаара 350
второго начала 30, 33, 38
Гиббса–Дюгема 120
Гиббса фундаментальные 48, 50
Клапейрона–Клаузиуса 28, 82, 229
Мак Лина 400
Максвелла–Больцмана 400
первого начала 25
Рауля 350
состояния 28
– идеального газа 28
Условие Пиллинга–Бедворса 468

Фаза (ы):
газовая 242–243
жидкая 224, 226, 230
Лавеса 355
метастабильная 178–182, 206, 231
правило фаз 83–84**,** 228
промежуточные 176–177, 180–181, 191
– в двойных системах 210–218, 276
– на РТ-диаграммах 227–228, 230–232
равновесная 224, 229, 233, 235
стабильная 178–179
стабильность фазы 91–95
термодинамическое определение 74
Фактор (ы):
рассеяния 340–341
структурный 340–342, 344–349, 351–353
флуктуационные структурные 346–347, 351, 353
Феррит 293
Формула Больцмана 32
Функция (и):
аддитивная (интенсивная) 36, 45
интенсивности рассеяния 340
парциальная интерференционная 343
потенциальные 40–46
радиального распределения (парная) 339–340, 342, 344, 346, 353
распределения атомов 339
рассеяния 344
состояния (ий) 26, 336
термодинамическая 26
характеристическая (потенциальная) 45, 53, 57
экстенсивная 36–39, 45, 52
Фурье-преобразование 340

Хемосорбция 458, 460–462
Химическое сродство 455–456

Хладноломкость: 417, 429, 425
порог хладноломкости 425
Хрупкость: 417
бериллия 428
необратимая 418
необратимая высокотемпературная отпускная 418
необратимая отпускная 418
низкотемпературная 417
обратимая 418
обратимая отпускная 419, 421
отпускная 419
отпускная 1 рода 418
тепловая 419

Цементит 293
Центры кристаллизации:
абсолютный критерий неустойчивости сферического образования 378
неустойчивость сферических центров кристаллизации при их росте 378

Число:
координационное 123, 336, 343, 345
степеней свободы 84
Чугун (ы) 291, 297, 302–307

Эвтектика: 249, 387
затвердевание 254–266, 387
легкоплавкая зернограничная 429
– двойная 429
– тройная 429
междендритная 392
структура 259–263, 390–392
– колонийная 390–391
– пластинчатая 388–389
– механизм роста 389
– пластинчато-стерженьковая 392
– прерывистая 388
– стерженьковая 388, 390–392
– спиральная 392
Электрод:
водородный 512
сравнения 512
Электролит 500–501
Электроосмос 510
Электрофорез 510
Элемент (ы):
инактивные 431
поверхностно-активные 430–431
Энергия:
взаимодействия 24–25, 28, 34, 75, 124–126, 131–144, 345
взаимообмена 350
внутренняя 23–27
избыточная 117–118
механическая 24, 27–29
поверхностная свободная 365
свободная
– Гельмгольца 43, 51
– Гиббса 43, 235, 236, 245
– приложение к построению диаграмм 232, 234, 254, 276, 283

связи атомов примеси с границей 400
– упругая составляющая 402
– химическая составляющая 402
смешения 106–107, 112, 117–118, 348, 350
упорядочения 204, 350
Энтальпия: 29
избыточная 117
парциальная молярная 104–108
смешения 106–108
температурная зависимость 63
фазового перехода 79
Энтропия: 30
избыточная 117
максимум энтропии 58
парциальная молярная 104–108
принцип возрастания 31, 33
смешения 106–108, 111
статистическое толкование 32
температурная зависимость 62
фазового перехода 79
Эпитаксия: 464
автоэпитаксия 465
гетероэпитаксия 465
гомоэпитаксия 465
графоэпитаксия 466
хемоэпитаксия 466
эндоэпитаксия 466
Эффект:
деструктирующий 548
закалки 397
переохлаждения 397
радиолизный 548
рения 428
фоторадиационный 548

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Учебник для вузов

Под общей редакцией Б.А. Калина

Издание третье, переработанное

Том 2

ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Редактор *Е.Н. Кочубей*
Оригинал-макет изготовлен *С.В. Тялиной*

Подписано в печать 11.01.2021. Формат 60×84 1/16.
Объем 37,75 п.л. Уч. изд. л. 37,75. Тираж 550 экз. Заказ № 1124Э.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
115409, Москва, Каширское ш., 31

ООО «Клуб печати».
г. Москва, Марьиной Рощи 3-й проезд, дом 40, строение 1, офис 32.