Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. И. НОВИКОВ

ДВА ТИПА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ С КОНГРУЕНТНО ПЛАВЯЩИМИСЯ ХИМИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

(Представлено академиком А. А. Бочваром 21 IX 1954)

В литературе по металловедению часто встречаются фазовые диаграммы, в которых ордината химического соединения совпадает с точкой R на ликвидусе (рис. 1, *в*). Как в учебных руководствах, так и в специальных монографиях по гетерогенным равновесиям среди основных типов диаграмм отсутствует тип, представленный на рис. 1, *в*. В случае, когда на экспериментально построенных диаграммах встречаются соединения, ординаты которых совпадают с точкой R, считают, что эти соединения образуются по перитектической реакции, и горизонталь, оканчивающуюся в точке R, называют перитектической горизонталью (см., например (1)). При такой трактовке состав жидкости при температуре горизонтали должен обязательно отличаться от состава химического соединения. Совпадение этих двух составов на чертеже диаграммы считают или результатом недостаточности масштаба чертежа, или, чаще, результатом неточности экспериментальных данных и малой чувствительности методов исследования.

Основные типы фазовых диаграмм в свое время были теоретически выведены при использовании геометрической термодинамики. Рис. 1, *а* и *б* иллюстрирует построение диаграмм с конгруентно и инконгруентно плавящимися соединениями (2).

При температуре t_1 термодинамический потенциал у твердого химического соединения больше, чем у жидкого раствора (точка Z_c выше кривой $Z_ж$). При понижении температуры точка Z_c и кривая $Z_ж$ поднимаются, причем расстояние между ними уменьшается. В то же время термодинамический потенциал кристаллов компонента B (Z_B) может быть меньше потенциала жидкой фазы того же компонента. Состав жидкого раствора, находящегося в равновесии с кристаллами B, определяется точкой l касания касательной, проведенной из точки Z_B к кривой $Z_ж$. При понижении температуры точка Z_c перемещается по кривой $Z_ж$ справа налево.

В литературе приводятся два случая кристаллизации химического соединения из жидкости. Если при понижении температуры точка Z_c попадает на кривую $Z_ж$ тогда, когда точка l находится справа от ординаты A_mB_n, то образуется конгруентно плавящееся химическое соединение (рис. 1, *а*). Если же точка Z_c попадает на кривую $Z_ж$ тогда, когда точка касания l находится уже левее ординаты A_mB_n, то образуется инконгруентно плавящееся соединение (рис. 1, *б*)*.

При анализе диаграммы на рис. 1, *в* возникает вопрос, можно ли теоретически вывести эту диаграмму, используя классический и наиболее объективный метод — геометрические построения с применением

* Полный вывод диаграмм на рис. 1, *а* и *б* здесь не разбирается, так как он имеется во многих руководствах (2).

термодинамического потенциала. На рис. 1, *в* приведено соответствующее построение. Вполне возможно, что точка Z_c попадает на кривую $Z_ж$ при той же температуре t_2, при которой точка касания l, двигаясь справа налево, попадает на ординату химического соединения. Это значит, что при температуре t_2 в равновесии находятся три фазы — кристаллы B, жидкий раствор и химическое соединение, причем состав жидкости совпадает с составом химического соединения.

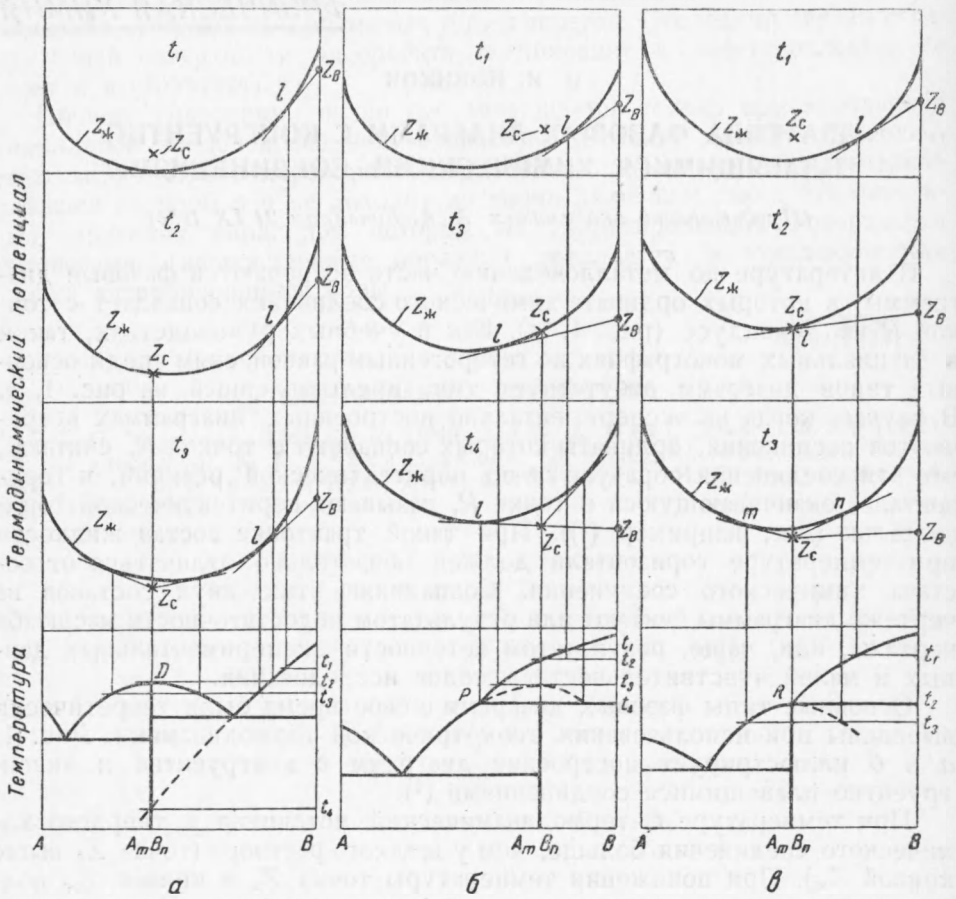


Рис. 1. $Z_ж$ — кривая термодинамического потенциала жидких растворов; Z_c — термодинамический потенциал кристаллов химического соединения; Z_B — то же для кристаллов компонента B

При более низкой температуре t_3 точка Z_c оказывается под кривой $Z_ж$. Теперь из этой точки можно провести две касательные к кривой $Z_ж$. Точка касания m характеризует состав жидкости, находящейся в устойчивом равновесии с кристаллами A_mB_n. Другая точка касания n лежит выше прямой, соединяющей точки Z_c и Z_B. Следовательно, точка n характеризует состав жидкого раствора, находящегося в неустойчивом равновесии с кристаллами A_mB_n. Дальнейшее построение разъяснений не требует, так как оно аналогично описанным в литературе случаям, представленным на рис. 1, *а* и *б*.

Таким образом, использование геометрической термодинамики позволяет вывести фазовую диаграмму, которая считается невозможной. Горизонталь этой диаграммы, оканчивающаяся точкой R, не является перитектической, так как кристаллизующийся при ее температуре жидкий раствор имеет состав, одинаковый с составом химического соединения. Если ордината сплава пересекает эту горизонталь, то об-

разованию конгруентно плавящегося соединения предшествует выделение первичных кристаллов другой фазы, которая не участвует в фазовом превращении при температуре горизонтали. При этой температуре система ведет себя как однокомпонентная, так как составы двух фаз одинаковы. За неимением другого термина, точку R можно назвать промежуточной — промежуточной между дистектической (D) и перитектической (P) точками.

Чтобы отличать друг от друга две фазовые диаграммы с конгруентно плавящимися соединениями, можно одну из них (рис. 1, *а*) называть диаграммой с соединением, плавящимся конгруентно в дистектической точке, а другую (рис. 1, *в*) — диаграммой с соединением, плавящимся конгруентно в промежуточной точке.

Термодинамическая возможность образования этих соединений не означает, конечно, что в реальных системах вероятности их появления одинаковы. Последние можно качественно сравнить следующим путем.

В системе с химическим соединением кривая, изображающая изменение состава жидкого раствора при первичной кристаллизации другой фазы, всегда пересекает ординату химического соединения своей стабильной частью или метастабильным продолжением. При этом можно себе представить следующие три случая. Состав жидкого раствора совпадает с составом химического соединения: 1) при температуре t_4, выше которой это соединение устойчиво в кристаллической форме (рис. 1, *а*); 2) при температуре t_2, при которой кристаллы химического соединения еще неустойчивы (рис. 1, *б*) и 3) при максимальной температуре t_2 устойчивости кристаллов химического соединения (рис. 1, *в*).

Нетрудно заметить, что первые два варианта равновероятны. Вероятность же третьего намного меньше, так как для его осуществления необходимо совпадение состава жидкого раствора с составом соединения при строго определенной температуре. Действительно, в справочнике по фазовым диаграммам ([1]) насчитывается около 250 соединений, плавящихся конгруентно в дистектической точке, почти столько же ($\sim$240) инконгруентно плавящихся соединений и только около 35 соединений, плавящихся конгруентно в промежуточной точке. Конечно, возможно, что часть этих 35 соединений плавится инконгруентно и находится по составу вблизи перитектической точки. Последнее обстоятельство затрудняет выяснение типа превращения жидкого раствора в химическое соединение.

Из изложенного следует, что диаграмма на рис. 1, *в* по своему происхождению является промежуточной между диаграммами на рис. 1, *а* и *б*. Это вытекает также из того, что непрерывное превращение диаграммы рис. 1, *а* в диаграмму рис. 1, *б* при изменении давления можно теоретически осуществить только через диаграмму рис. 1, *в* ([3], рис. 165).

Таким образом, фазовая диаграмма с соединением, плавящимся конгруентно в промежуточной точке, является самостоятельным типом и отображает реальные фазовые превращения. При изложении соответствующих курсов ее необходимо рассматривать наряду с другими типичными диаграммами фазовых превращений.

Автор благодарит акад. А. А. Бочвара и проф. В. Я. Аносова за замечания по работе.

Поступило
23 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 1941. [2] В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, 1947. [3] Г. Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям, 1935.