

Ю. В. ЛЕВИНСКИЙ

p-T-x-ДИАГРАММЫ
СОСТОЯНИЯ
ДВОЙНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СИСТЕМ

1

СПРАВОЧНИК

***p-T-x*-Диаграммы состояния двойных металлических систем:** Справ. изд. в 2-х книгах. Кн. 1. / Левинский Ю.В. — М.: Металлургия, 1990. 400 с.

Приведены сведения о влиянии давления и температуры на равновесие примерно 300 двойных металлических систем. Основу справочника составляют рассчитанные автором (для большинства систем впервые) по данным об изобарах, изотермах, составе и давлению пара, равновесию конденсированных фаз *p-T-x*-диаграммы, а также их изобарные и изотермические сечения.

Для инженерно-технических работников и специалистов металлургической, химической, машиностроительной и других отраслей промышленности. Ил. 437. Табл. 50. Библиогр. список: 508 назв.

Л $\frac{2608000000 - 177}{040 (01) - 90}$ 64 - 90

Предисловие.....	5
Введение.....	7
1. Основные методы геометрического изображения гетерогенных систем..	7
2. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях.....	14
3. Системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.....	37
4. Системы с полиморфными компонентами.....	50
5. Системы с промежуточными фазами.....	56
6. Методы построения <i>p-T</i> -диаграмм состояния.....	71
Ag - O (серебро - кислород).....	86
Ag - P (серебро - фосфор).....	91
Ag - Pd (серебро - палладий).....	94
Ag - Rh (серебро - родий).....	96
Ag - S (серебро - сера).....	98
Al - H (алюминий - водород).....	103
Al - O (алюминий - кислород).....	106
As - Cd (мышьяк - кадмий).....	109
As - Zn (мышьяк - цинк).....	115
Au - P (золото - фосфор).....	121
Ba - H (барий - водород).....	122
Be - H (бериллий - водород).....	127
C - U (углерод - уран).....	128
Ca - H (кальций - водород).....	134
Ca - Hg (кальций - ртуть).....	139
Ca - Mg (кальций - магний).....	144
Ca - Pb (кальций - свинец).....	147
Ca - Si (кальций - кремний).....	151
Ca - Zn (кальций - цинк).....	156
Cd - Ge (кадмий - германий).....	161
Cd - Pd (кадмий - палладий).....	164
Cd - Pt (кадмий - платина).....	167
Cd - S (кадмий - сера).....	170
Cd - Sb (кадмий - сурьма).....	172
Cd - Se (кадмий - селен).....	176
Cd - Te (кадмий - теллур).....	177
Cd - Zn (кадмий - цинк).....	181
Cd - Zr (кадмий - цирконий).....	184
Ce - H (церий - водород).....	186
Ce - O (церий - кислород).....	190
Co - H (кобальт - водород).....	193
Co - O (кобальт - кислород).....	195
Co - P (кобальт - фосфор).....	202
Co - S (кобальт - сера).....	206
Co - Se (кобальт - селен).....	212
Cr - H (хром - водород).....	218
Cr - N (хром - азот).....	220
Cr - O (хром - кислород).....	226
Cr - P (хром - фосфор).....	228
Cr - S (хром - сера).....	231
Cr - Si (хром - кремний).....	236

Cs - Sb (цезий - сурьма)	239
Cu - H (медь - водород)	243
Cu - O (медь - кислород)	244
Cu - S (медь - сера)	254
Cu - Se (медь - селен)	261
Cu - Te (медь - теллур)	267
Dy - H (диспрозий - водород)	270
Er - H (эрбий - водород)	272
Fe - H (железо - водород)	276
Fe - N (железо - азот)	279
Fe - O (железо - кислород)	285
Fe - P (железо - фосфор)	303
Fe - S (железо - сера)	306
Fe - Zn (железо - цинк)	313
Gd - H (гадолиний - водород)	320
Ge - Mg (германий - магний)	324
Ge - Zn (германий - цинк)	328
H - Hf (водород - гафний)	330
H - Ho (водород - гольмий)	335
H - La (водород - лантан)	338
H - Li (водород - литий)	341
H - Lu (водород - лютеций)	347
H - Mg (водород - магний)	350
H - Mn (водород - марганец)	353
H - Mo (водород - молибден)	356
H - Na (водород - натрий)	357
H - Nb (водород - ниобий)	360
H - Nd (водород - неодим)	369
H - Ni (водород - никель)	375
H - Np (водород - нептуний)	378
H - Pa (водород - протактиний)	381
H - Pd (водород - палладий)	383
H - Pr (водород - празеодим)	385
H - Pu (водород - плутоний)	389
H - Sc (водород - скандий)	395

ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкое использование диаграмм состояния в металлургии и металловедении объясняется прежде всего большим объемом заключенной в них информации, относительной простотой их использования и применения.

Традиционно диаграммы состояния двойных металлических систем изображались в координатах температура - состав (T - x -диаграммы состояния). Именно эти диаграммы состояния рассмотрены в справочниках и периодических обзорах [1 - 5].

Вопросы влияния давления на равновесие служили предметом многих теоретических исследований [6 - 8], однако их результаты нельзя было применить к построению диаграммы состояния реальных систем из-за отсутствия экспериментальных данных.

В последнее время такие данные появляются все чаще. Исследованы равновесия в вакууме и при давлениях $10^7 - 10^9$ Па, определены равновесное давление и состав пара над многими растворами и соединениями, определены значения парциальной свободной энергии компонентов в растворах и соединениях и их зависимости от температуры. Эти данные позволяют построить $p - T - x$, $p - T$, $\mu - T$, $p - x$ -диаграммы состояния или отдельные участки этих диаграмм для многих двойных металлических систем.

По некоторым группам двойных металлических систем сведения о диаграммах такого типа уже обобщены в справочниках и монографиях [9, 10]. Однако число систем, рассмотренных в этих справочниках, очень мало, а появившиеся после их опубликования экспериментальные данные позволяют внести уточнения и в эти немногочисленные диаграммы.

В предлагаемом читателю справочнике обобщены данные по всем двойным металлическим системам, по которым ко времени работы над справочником автору удалось найти экспериментальные результаты или теоретические расчеты, позволяющие представить влияние давления на условия равновесия в виде $p - T$ - или $p_{\text{парц}} - T$ -диаграмм.

Во введении к справочнику описаны основные методы графического изображения равновесия двухкомпонентных систем и основные типы $p - T$ -диаграмм состояния, даны рекомендации по их построению. Ознакомившись с этим материалом, читатель сможет самостоятельно

уточнять схемы $p - T$ -диаграмм, используя для этого постоянно появляющиеся в периодической литературе дополнительные сведения.

В справочнике рассмотрены только те системы, для которых в настоящее время можно сделать хотя бы ориентировочное заключение о влиянии давления на равновесие и предложить схемы $p - T$, $p_{\text{парц}} - T$ -диаграмм состояния.

При описании конкретных систем опущены свойства фаз, кристаллическая структура дана кратко, только для идентификации фаз во избежание путаницы. Наиболее подробно описаны превращения фаз, их плавление, испарение, состав пара, влияние давления на температуру фазовых превращений, т.е. те данные, на основании которых можно представить $p - T$ - или $p_{\text{парц}} - T$ -диаграммы состояния.

Превращения в конденсированном состоянии описаны кратко и только в тех случаях, если их нет или они отличаются от таковых в справочниках [1 - 3]. В связи с этим предлагаемый справочник можно рассматривать как необходимое дополнение к справочникам [1 - 3]. Последнее обстоятельство определило выбор и порядок расположения систем, которые везде одинаковы.

В настоящее время нет установившихся традиций в методах изображения $p - T$ - и $p_{\text{парц}} - T$ -диаграмм состояния. Прежде всего это относится к выбору масштаба координат. По оси ординат обычно откладывают p или $\lg p$. Последний вариант оправдан при большом диапазоне изменения давления, что, как правило, и наблюдается на практике. По оси абсцисс часто откладывают $1/T$, отдавая дань соблюдению закона Аррениуса. Но этот закон не выполняется в больших интервалах изменения температуры и давления и особенно вблизи критических точек и точек четырехфазного равновесия. Поэтому в приводимых в справочнике $p - T$ -диаграммах по оси абсцисс отложено T , что гораздо удобнее как при чтении самих $p - T$ -диаграмм, так и при трансформации их в изобарные и изотермические сечения.

В основном в справочнике приведены схемы $p - T$, $p_{\text{парц}} - T$ -диаграмм состояния, изобарных и изотермических сечений, составленные автором справочника. Степень достоверности диаграмм состояния и их точность определяются количеством и качеством опубликованных экспериментальных данных. По мере появления новых данных в эти диаграммы необходимо вносить соответствующие уточнения. Во всем справочнике давление выражено в Па, а размерность концентрации в каждом случае оговорена особо.

Автор благодарен рецензенту проф. докт. техн. наук Б.А. Колачеву за подробный анализ и обсуждение работы.

В конце книги приведен указатель, позволяющий отыскать любую из описанных систем в общеизвестных справочниках. Данные о приведенных в справочнике системах соответствуют ГОСТ 8.417-81 и относятся к категории информативных.

1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Способ изображения равновесия в координатах давление - температура - состав ($p - T - x$) не единственный. Целесообразность выбора в качестве координат тех или иных термодинамических параметров определяется характером исследуемых систем и диапазоном изменения внешних условий. Для конденсированных систем, коорые в основном составляли предмет изучения в металлургии и металловедении, при давлении не намного выше 100 кПа температура была единственным внешним параметром, существенно влияющим на равновесие, а состав - наиболее удобной и практичной мерой измерения количественных изменений в системе. Это и определило широкое использование $T - x$ -диаграмм состояния.

По мере развития техники и совершенствования технологии в различных процессах все шире применяются высокие давления, глубокий вакуум, высокие температуры. К таким процессам относятся вакуумная дуговая и электронно-лучевая плавки, высокотемпературные отжиги в вакууме и в среде с контролируруемыми значениями состава и давления газа, пиролитические и газотранспортные способы получения металлов, их очистки и нанесения покрытий, изостатическое горячее прессование, технологические операции (сварка, пайка, плавка) в открытом космосе и др.

Во всех этих процессах на равновесие оказывает влияние давление либо потому, что оно очень велико и его действие проявляется даже на конденсированных фазах, либо потому, что оно меньше равновесного давления газа в системе. В последнем случае в равновесии участвуют не только конденсированные фазы, но и газовая. Химический потенциал элементов в газовой фазе очень чувствителен к изменению давления, поэтому при изображении равновесия на диаграммах состояния в качестве внешних параметров необходимо учитывать не только температуру, но и давление.

Рассмотрим основные методы геометрического изображения равновесия двухкомпонентных систем.

Если значимыми видами энергии, определяющими равновесие, являются только тепловая, химическая и механическая, то состояние системы задается либо четырьмя интенсивными параметрами: температурой T , давлением p , химическими потенциалами компонента А μ_A и компонента В μ_B , либо четырьмя экстенсивными параметрами: энтропией S , объемом V , концентрацией компонента А n_A и компонента В n_B ; либо комбинацией четырех интенсивных и экстенсивных свойств, выбранных таким образом, чтобы каждый вид энергии был представ-

лен только один раз. Из четырех параметров, задающих состояние системы, независимыми являются любые три, а четвертый определяется значениями этих трех параметров и уравнением состояния.

Таким образом, параметрами, определяющими состояние двухкомпонентной системы, могут быть p, T, μ_A (μ_B задано); p, T, n_A (n_B задано); S, p, n_A (n_B задано) и т.д.

При геометрическом изображении условий равновесия на плоскости в двухкоординатной системе по осям координат должны быть отложены значения двух переменных, значение третьего переменного задается уравнением состояния, а значение четвертого переменного должно быть фиксировано. Например, если по осям координат откладывать температуру и давление, то значение μ_A должно быть фиксировано, а значение μ_B определяется уравнением состояния.

В работах [11,12] показано, что характер изображения равновесия в двухкоординатной системе полностью определяется выбором в качестве переменных интенсивных свойств φ_i или экстенсивных свойств Q_i . Замена одного свойства на другое в каждой из этих групп не влияет на характер диаграммы состояния. В соответствии с тремя возможными комбинациями $\varphi_1 - \varphi_2$, $\varphi_1 - Q_2/Q_3$, $Q_1/Q_3 - Q_2/Q_3$ (Q_1/Q_3 и Q_2/Q_3 — удельные экстенсивные свойства, сопряженные с интенсивными свойствами φ_1 и φ_2) существуют три основных типа диаграмм состояния. В качестве переменных по осям диаграммы состояния могут быть отложены не только индивидуальные свойства, но и любые комбинации этих свойств, например $\varphi_1 + 2\varphi_2$; $Q_1/(Q_1 + Q_2)$ и т.д. Возможность такой замены обусловлена тем, что введение любого числа любых независимых комбинаций внутри групп свойств φ_i и Q_i не изменяет числа переменных — оно по-прежнему определяется только числом значимых видов энергии.

Характерные особенности основных типов диаграмм состояния и их взаимную связь иллюстрирует рис. 1.

На диаграмме первого типа (рис. 1, а) по осям отложены интенсивные свойства φ_1 и φ_2 , значение φ_3 определяется значениями φ_1 и φ_2 , а величины остальных интенсивных свойств должны иметь постоянное значение. Для двухкомпонентной системы постоянное значение должно быть придано одному интенсивному свойству.

Если в равновесии находятся две фазы α и β , то, обозначая верхними индексами принадлежность к фазе, а нижними — принадлежность к компоненту, для двухкомпонентной системы имеем

$$\varphi_1^\alpha = \varphi_1^\beta; \varphi_2^\alpha = \varphi_2^\beta; \varphi_3^\alpha(\varphi_1^\alpha, \varphi_2^\alpha) = \varphi_3^\beta(\varphi_1^\beta, \varphi_2^\beta). \quad (1)$$

Эти три уравнения связывают четыре переменные: $\varphi_1^\alpha, \varphi_1^\beta, \varphi_2^\alpha, \varphi_2^\beta$ и, следовательно, по правилу фаз Гиббса система имеет одну степень

свободы. На рис. 1, а двухфазное равновесие $\alpha \rightleftharpoons \beta$ осуществляется вдоль линии.

Для трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ можно записать шесть уравнений, аналогичных уравнениям (1). Эти уравнения связывают шесть переменных: $\varphi_1^\alpha, \varphi_1^\beta, \varphi_1^\gamma, \varphi_2^\alpha, \varphi_2^\beta, \varphi_2^\gamma$. По правилу фаз такая система безвариантна — трехфазное равновесие на диаграмме рис. 1, а осуществляется в тройной точке.

Линии двухфазного равновесия на диаграммах первого типа могут заканчиваться в критических точках, а также проходить через максимум или минимум, где $d\varphi_1/d\varphi_2 = 0$ или $d\varphi_2/d\varphi_1 = 0$.

Второй тип диаграмм состояния представлен на рис. 1, б. На этой

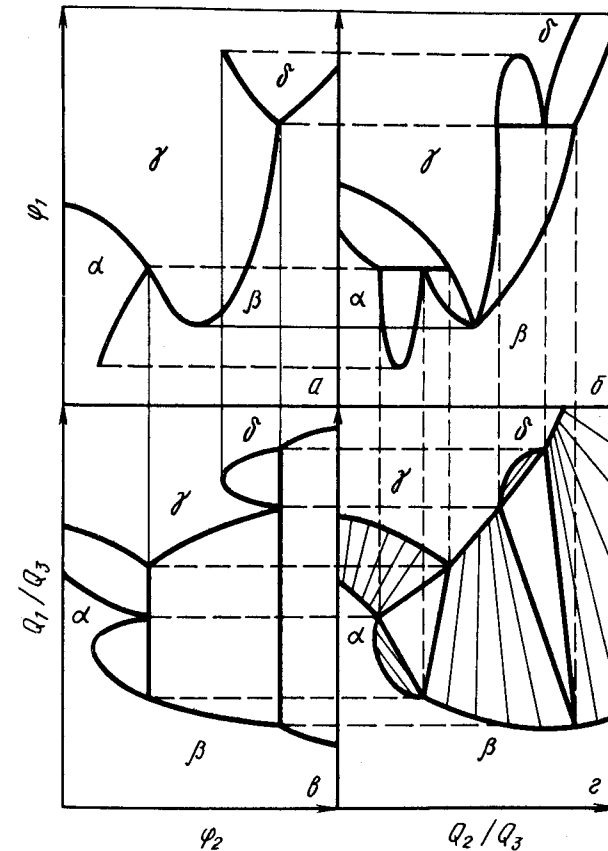


Рис. 1. Основные типы диаграмм состояния ($\varphi_4, \varphi_5 \dots$ имеют постоянные значения, φ_3 определяется значениями φ_1 и φ_2) [12]

диаграмме при постоянных $\varphi_4, \varphi_5 \dots$ по оси ординат по-прежнему отложено φ_1 , а по абсциссе — отношение Q_2/Q_3 . Можно показать, что при $\varphi_1 = \text{const}$ монотонному увеличению φ_2 на рис. 1, а соответствует увеличение Q_2/Q_3 . Это увеличение имеет разрыв на границе двух фаз, что и составляет главное различие в топологии диаграмм первого и второго типов. Диаграмма рис. 1, б является сопряженной с диаграммой первого типа (см. рис. 1, а). Каждая линия двухфазного равновесия (см. рис. 1, а) трансформируется в двухфазную область равновесия диаграммы рис. 1, б, а точки трехфазного равновесия диаграммы рис. 1, а — в горизонтальные линии равновесия диаграммы рис. 1, б. Если из какой-либо тройной точки диаграммы первого типа две кривые двухфазных равновесий направлены вверх, а одна вниз, то на сопряженной диаграмме второго типа это трансформируется в равновесие эвтектического типа (эвтектика, эвтектоид, монотектоид и т.д.). Если же из тройной точки диаграммы первого типа одна кривая направлена вверх, а две вниз, то на диаграмме второго типа это будет соответствовать равновесию перитектического типа (перитектика, перитектоид, синтектика и т.д.) [19]. Каждой критической точке диаграммы первого типа соответствует критическая точка на кривой расслоения диаграммы второго типа.

Таким образом, с каждой диаграммой первого типа сопряжены две диаграммы второго типа (диаграммы рис. 1, б и в сопряжены с диаграммой рис. 1, а).

На диаграмме второго типа (см. рис. 1, б) по оси абсцисс вместо Q_2/Q_3 может быть отложена величина $Q_2/(Q_2 + Q_3)$. Такая замена не вызывает изменения топологии диаграммы и в то же время бывает очень удобна, особенно если в качестве Q_2 и Q_3 используют концентрации компонентов.

Диаграмма состояния третьего типа представлена на рис. 1, г в координатах $Q_1/Q_3 - Q_2/Q_3$. Каждой тройной точке диаграммы первого типа соответствует треугольник на диаграмме третьего типа, внутри которого в равновесии находятся три фазы. Положение трехфазных треугольников на диаграмме третьего типа полностью определено, как это следует из рис. 1, если известны обе диаграммы второго типа, сопряженные с $\varphi_1 - \varphi_2$ диаграммой первого типа.

Все сказанное о трех типах диаграмм состояния в равной мере относится к одно-, двух-, трех- и n -компонентным системам и неограниченному числу значимых видов энергии. Так как ниже будут рассмотрены только двухкомпонентные системы, в которых значимыми видами энергии являются тепловая, механическая и химическая, то и основные типы диаграмм состояния будут рассмотрены применительно только к этим системам. Ограничение значимых видов энергии тепловой, механической и химической означает отсутствие внешних сило-

вых полей, равенство во всех фазах температуры, давления, химических потенциалов обоих компонентов и существование только плоских границ раздела фаз [13, 14].

Несмотря на то что выбор термодинамических величин, откладываемых по осям координат диаграмм состояния всех трех типов, а также выбор термодинамических величин, которым должно быть задано постоянное значение, с термодинамической позиции равнозначен, возможность экспериментального построения и даже теоретического расчета диаграмм в различных координатах различна.

Среди диаграмм первого типа для двухкомпонентных систем наиболее распространены диаграммы в координатах $\mu_1 - T$ [$p = \text{const}, \mu_2 = f(p, T, \mu_1)$]. Такие диаграммы относительно просто строить и они имеют особую практическую ценность для систем, один из компонентов которых обладает высоким значением равновесного давления пара или вообще в нормальных условиях является газом. Изменение в широких пределах химического потенциала такого компонента в системе можно осуществить изменением его парциального давления, а общее давление можно сохранить постоянным при помощи инертного газа таким образом, чтобы сумма парциальных давлений пара элемента и инертного газа всегда оставалась неизменной. Строго говоря, вводя в двухкомпонентную систему инертный газ, мы переводим ее в трехкомпонентную. Однако взаимодействие инертного газа с исследуемыми компонентами может быть настолько незначительным, что условия возникающего в трехкомпонентной системе равновесия с достаточной для практических целей точностью могут быть перенесены на равновесие в двухкомпонентной системе.

Вместо инертных могут быть использованы и другие газы, не взаимодействующие с компонентами исследуемой системы, а также смеси газов. Последние используют не только для сохранения постоянным внешнего давления, но и для получения малых парциальных давлений одного из исследуемых компонентов. Например, равновесное давление кислорода над вюститом в системе железо — кислород при температуре 700 °С имеет порядок 10^{-15} Па. Экспериментально проводить исследования при таком давлении кислорода практически невозможно. Однако можно воспользоваться тем, что в определенных условиях железо не растворяет углерод и водород и не образует с ними соединений. В связи с этим в качестве газовой среды можно использовать смесь окиси и двуокиси углерода или воды и водорода при общем давлении $\sim 10^5$ Па. Действие смесей этих газов по отношению к железу эквивалентно действию чистого кислорода при давлении, определяемом равновесиями реакций





$$p_{\text{O}_2} = k_{p,2} (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})^2, \quad (4)$$

$$p_{\text{O}_2} = k_{p,3} (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^2, \quad (5)$$

где $k_{p,2}$ и $k_{p,3}$ – константы равновесия реакций (2), (3); p_{O_2} , p_{CO_2} , p_{CO} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{H_2} – равновесные давления газов.

Для реакций (2) зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением

$$\lg k_{p,2} = 4,54 - 14766/T. \quad (6)$$

Подставляя значение $k_{p,2}$ в уравнение (4) и учитывая, что отношение $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ достаточно просто экспериментально контролировать в пределах $10^3 > p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} > 10^{-3}$, можно убедиться, что смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$ дают возможность получать при температуре 700°C парциальное давление кислорода в пределах $10^{-9} - 10^{-21}$ Па. С повышением температуры этот интервал смещается в область более высоких значений парциального давления кислорода ($10^{-4} - 10^{-16}$ Па при 1000°C и $10^2 - 10^{-10}$ Па при 1300°C). Примерно такой же интервал парциальных давлений кислорода можно получить, применяя смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [5]. С использованием смесей $\text{CO} + \text{CO}_2$ и $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ исследовано равновесие кислорода с железом, никелем, кобальтом, вольфрамом, молибденом, медью и другими металлами [10]. Смесей других газов, например $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$, можно применять для изучения равновесия металлов с серой и т.д.

Диаграммы первого типа для двухкомпонентных систем могут быть построены также в координатах $\mu_1 - p$ [$T = \text{const}$, $\mu_2 = f(p, T, \mu_1)$] и $\mu_1 - \mu_2$ [$T = \text{const}$, $p = f(T, \mu_1, \mu_2)$]. Построение других вариантов диаграмм первого типа двухкомпонентных систем затруднено, так как сложно не только осуществить, но и представить схему эксперимента, в котором, например, в исследуемой замкнутой системе можно было бы при переменном значении химического потенциала одного элемента сохранять постоянное значение химического потенциала второго элемента, или при переменной концентрации одного элемента сохранять постоянную концентрацию другого.

Из диаграмм второго типа для двухкомпонентных систем наиболее известны диаграммы в координатах $T - n_1/n_2$ [$p = \text{const}$, $n_2 = f(p, T, n_1)$] или $T - n_1/(n_1 + n_2)$ [$p = \text{const}$; $n_2 = f(p, T, n_1)$]. Реже используются диаграммы в координатах $p - n_1/(n_1 + n_2)$ [$T = \text{const}$, $n_2 = f(T, p, n_1)$].

Диаграммы третьего типа для двухкомпонентных систем могут иметь координаты $S/n_2 - n_1/n_2$ [$p = \text{const}$, $n_2 = f(p, T, n_1)$] или $S/(n_1 + n_2) - n_1/(n_1 + n_2)$ [$p = \text{const}$, $n_2 = f(p, T, n_1)$].

До сих пор речь шла об изображении равновесных условий на плоскости в двухкоординатной системе. Для двухкомпонентных систем в

этих случаях одному переменному обязательно должно быть придано постоянное значение, поэтому двухкоординатная диаграмма состояния независимо от выбора координат не несет полной информации о равновесии в системе.

Полную информацию о равновесии в системе содержит только трехкоординатная диаграмма состояния. В качестве переменных по трем осям координат можно отложить любые из четырех термодинамических потенциалов (p , T , μ_1 , μ_2) или сочетание сопряженных с ними экстенсивных свойств [$S/(n_1 + n_2)$, $V/(n_1 + n_2)$, $n_1/(n_1 + n_2)$] и т.д.

Из этих диаграмм наиболее наглядны и распространены диаграммы в координатах $p - T - n_1/(n_1 + n_2)$ или $p - T - x$ -диаграммы состояния.

На $p - T - x$ -диаграммах состояния двухкомпонентных систем одно- и двухфазные области существования фаз разделены криволинейными поверхностями; трехфазное равновесие осуществляется по криволинейной линейчатой поверхности, образованной изобарами – изотермами, т.е. линиями, перпендикулярными плоскости $p - T$; четырехфазному равновесию соответствует одна изобара – изотерма. По правилу фаз в двухкомпонентной системе при переменных температуре и давлении однофазное равновесие трехвариантно, двухфазное двухвариантно, трехфазное одновариантно и четырехфазное безвариантно.

Сечения пространственной $p - T - x$ -диаграммы состояния плоскостями $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ представляют собой соответственно изобарные и изотермические диаграммы, которые относятся ко второму типу диаграмм состояния. По осям координат изобарной диаграммы состояния отложены температура и состав, а изотермической – давление и состав.

В некоторых случаях оказывается полезным не только изобарное сечение $p - T - x$ -диаграммы состояния, но и проекция расположенных в пространстве линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав. Такие проекции внешне напоминают изобарные диаграммы, но с их помощью нельзя определять составы фаз, находящихся в равновесии при заданном давлении.

В случае, если внешнее давление относительно невелико, но выше равновесного давления газа над всеми фазами системы, проекции линий максимальной растворимости могут рассматриваться как изобарные диаграммы состояния.

Особый интерес представляют проекции линий одновариантного равновесия $p - T - x$ -диаграммы состояния на плоскость давление – температура ($p - T$ -диаграмма состояния). Как было отмечено выше, одновариантные равновесия в двухкомпонентной системе представляют поверхности, образованные изобарами – изотермами. При проектировании на плоскость давление – температура каждая изобара – изотерма превращается в точку, а образованная ими поверхность – в линию.

Таким образом, открывается возможность нанести на одну плоскость линии всех трехфазных равновесий в системе. Так как трехфазные равновесия совершенно определенным образом связаны с одно- и двухфазными, то, как это будет показано ниже при подробном разборе p - T -диаграмм состояния, эти диаграммы дают возможность представить распределение фазовых полей для любых значений давления и температуры. Однако составы равновесных фаз при этом будут неопределимыми.

Для большинства систем, особенно если составляющие их компоненты образуют промежуточные фазы, p - T - x -диаграммы состояния представляют сложные геометрические построения с множеством пересекающихся поверхностей. Такие диаграммы мало наглядны, их трудно строить и сложно использовать. Гораздо удобнее и практичнее изобарные и изотермические сечения этих диаграмм, а также проекции расположенных в пространстве линий и поверхностей на плоскости давление – температура и температура – состав.

Поэтому в дальнейшем изложении полные p - T - x -диаграммы состояния будут использоваться только для описания равновесия простейших или отдельных участков более сложных систем. Основное внимание при описании равновесия более сложных систем будет уделено p - T , p - x , изобарным и изотермическим диаграммам состояния.

2. СИСТЕМЫ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ¹

Системы с линиями плавления, сублимации и кипения, не имеющими экстремумов

Пространственная диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом, жидком и газообразном состояниях в координатах давление – температура – состав представлена на рис. 2. Давление отложено по вертикальной оси, температура и состав – по горизонтальным осям. Состав изменяется от чистого компонента А (левая грань диаграммы) до чистого компонента В (правая часть диаграммы). На левой и правой гранях нанесены диаграммы компонентов А и В.

Давление и температура на рис. 2 ограничены значениями, при которых для обоих компонентов не достигаются критические точки перехода жидкости в пар. Для металлических систем эти точки, как правило, лежат за пределами применяемых на практике значений температуры и давления. Равновесие в двухкомпонентных системах с критическим переходом жидкость – пар, представляющее интерес для органических соединений и некоторых неорганических солей, подробно рассмотрено в монографии [6].

¹ В этом разделе и далее газовая фаза принята гомогенной при любых концентрациях компонентов, т.е. случаи расслоения в газовой фазе не рассматриваются.

На диаграмме рис. 2 три линии двухфазных равновесий чистых компонентов соединены попарно друг с другом поверхностями раздела. В соответствии с правилом фаз в однокомпонентной системе двухфазное равновесие имеет одну степень свободы (при переменных температуре и давлении) и осуществляется вдоль линии. При введении в систему второго компонента вариантность системы увеличивается,

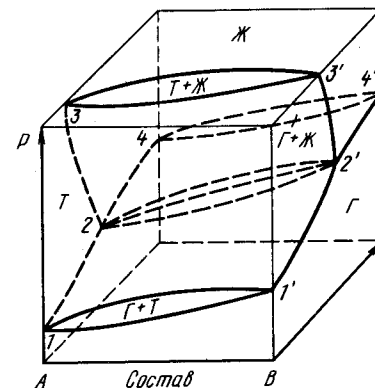


Рис. 2. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состояниях

двухфазное равновесие приобретает две степени свободы и осуществляется в некоторой области p - T - x -пространства. Поэтому линии двухфазных равновесий однокомпонентных систем соединяются попарно не одной, а двумя поверхностями, между которыми заключена область существования двух фаз.

Две поверхности, соединяющие линии 1 – 2 и 1' – 2' сублимации чистых компонентов А и В, ограничивают объем, в котором в равновесии находятся твердый раствор и газ. Передняя грань диаграммы, представляющая собой изотермическое сечение при низких температурах, пересекает поверхности, ограничивающие этот объем, по двум линиям 1' – 1. Таким образом, на изотермическом сечении при низких температурах, представляющем собой диаграмму состояния второго типа, появляются области газообразной и твердой фаз и двухфазная область газ + твердый раствор.

Другая пара поверхностей, проходящая через линии плавления чистых компонентов, ограничивает в пространстве объем сосуществования жидкой и твердой фаз. Изобарное сечение (верхняя грань диаграммы) представляет собой обычную диаграмму состояния второго типа в координатах температура – состав для системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. На этой диаграмме имеются однофазные поля жидкой и твердой фаз и двухфазная область жидкость + твердый раствор.

Третья пара поверхностей проходит через линии кипения чистых компонентов и формирует объем, в котором в равновесии находятся жидкость и газ. На изотермическом сечении при высокой температуре есть однофазные поля жидкости и газа и двухфазное поле сосуществования жидкости и газа.

Между двухфазными областями заключены три области существования каждой из трех фаз системы. Это области газа, жидкости и твердого раствора.

Наиболее сложной частью рассматриваемой пространственной диаграммы является место пересечения всех шести поверхностей. Поверхности пересекаются попарно, образуя кривую линию пересечения. Пересекающуюся пару образуют поверхности, ограничивающие область существования одной и той же фазы. Взаимно

пересекаются поверхности $33'2'2$ и $11'2'2$, ограничивающие область существования твердого раствора; поверхности $33'2'2$ и $44'2'2$, ограничивающие область существования жидкости; поверхности $44'2'2$ и $11'2'2$, ограничивающие область существования газа. Таким образом получаются три линии пересечения. Каждая из этих линий представляет собой геометрическое место точек, определяющих состав той или иной фазы, участвующей в трехфазном равновесии. Так как трехфазное равновесие одновариантно, то все три линии принадлежат одной поверхности трехфазного равновесия твердый раствор – жидкость – газ, которая образована изобарами – изотермами трехфазного равновесия.

Поверхность трехфазного равновесия изображена на рис. 3. На этой поверхности лежат три линии $1a2$, $1b2$ и $1e2$ пересечения трех пар поверхностей, ограничивающих одно- и двухфазные области. Линия $1a2$ принадлежит однофазной области твердого раствора, линия $1b2$ – однофазной области жидкости и линия $1e2$ – однофазной области газа. Каждая изобара – изотерма, из которых и состоит поверхность трехфазного равновесия, пересекает все три линии, а точки пересечения указывают состав фаз, находящихся в равновесии. Так, при давлении p_1 и температуре T_1 в равновесии находятся твердый раствор состава a , жидкость состава b и газ состава e .

Как видно из рис. 3, поверхность трехфазного равновесия $2a1e2$ проектируется на плоскость давление – температура в кривую линию $1-3$.

Построим $p-T$ -диаграмму состояния рассматриваемой системы. Для этого спроектируем на плоскость давление – температура (рис. 4) все линии одновариантного равновесия пространственной диаграммы рис. 2. Линии, находящиеся на однокомпонентных гранях пространственной диаграммы, переносят на $p-T$ -диаграмму без изменения, так как все они одновариантны. Можно заметить, что давление насыщенного пара над твердыми телами и жидкостями является возрастающей функцией температуры. Положение линии равновесия между твердой фазой и жидкостью, т.е. линии плавления, определяется уравнением Клаузиуса – Клапейрона:

$$(dp/dT)_{пл} = Q_{пл}/[T(V_{ж} - V_{тв})], \quad (11)$$

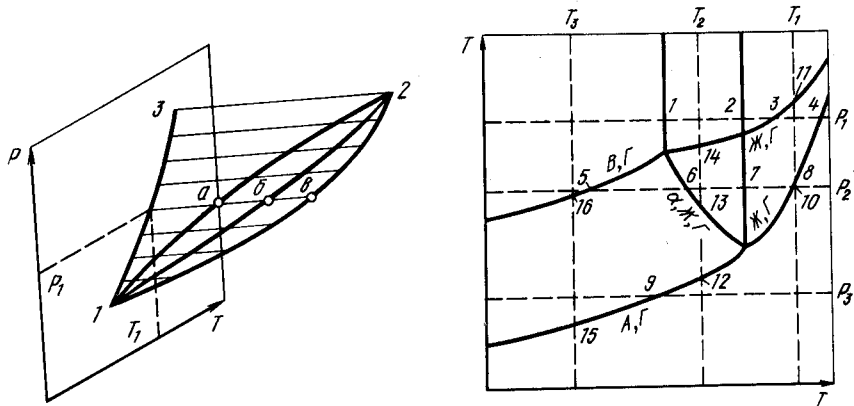


Рис. 3. Поверхность трехфазного равновесия и ее проекция на плоскость давление – температура

Рис. 4. $p-T$ -диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях

где $Q_{пл}$ – теплота плавления; $V_{ж}$ и $V_{тв}$ – удельные объемы жидкости и твердой фазы при температуре плавления.

Для большинства веществ, в том числе и металлов, величина $V_{ж} - V_{тв}$ незначительна и линия плавления на $p-T$ -диаграммах практически вертикальна. Как правило, при давлениях до $10^6 - 10^7$ Па изменением температуры плавления можно пренебречь. Если плавление происходит с увеличением объема, то линия плавления отклоняется несколько вправо, а если с уменьшением объема, то влево от вертикали.

Из всех линий двухкомпонентной области на $p-T$ -диаграмму нужно спроектировать только линии одновариантных равновесий. На диаграмме рис. 2 таким является равновесие твердого раствора, жидкости и газа. Следовательно, на $p-T$ -диаграмме рис. 4 появляется линия трехфазного равновесия. На диаграмме рис. 4, как и на последующих $p-T$ -диаграммах, для идентификации линий двух- и трехфазных равновесий над линиями записаны условные обозначения тех фаз, которые участвуют в равновесии. Жидкость обозначена буквой Ж, газ – буквой Г, чистые твердые компоненты А и В, твердые растворы на их основе, различные аллотропические модификации и химические соединения – символами α , β , γ и т.д. Трехфазное равновесие на диаграмме рис. 4 обозначено, например, так: $\alpha, Ж, Г$.

Площади между линиями на $p-T$ -диаграммах не могут быть приписаны существованию какой-либо определенной фазы, потому что на эти площади проектируются несколько перекрывающихся одно- и двухфазных областей.

Покажем, каким образом $p-T$ -диаграмма может быть использована для построения изобарных и изотермических сечений.

На рис. 4 нанесены три изобары p_1, p_2 и p_3 и три изотермы, каждой из которых будет соответствовать изобарное или изотермическое сечение.

Рассмотрим изобарное сечение при давлении p_1 . Нанесем на диаграмму в координатах температура – состав (рис. 5, а) все точки пересечения изобары p_1 линий одновариантного равновесия на диаграмме рис. 4. Изобара p_1 пересекает линию двухфазного равновесия Ж \rightleftharpoons В чистого компонента В в точке 1. Абсциссу этой точки на рис. 4, соответствующую температуре плавления компонента В при давлении p_1 , перенесем на ось температур рис. 5, а. На рис. 5, а получим точку 1, обозначающую температуру плавления чистого компонента В. Аналогичным образом определим и нанесем на рис. 5, а температуру плавления чистого компонента А при давлении p_1 (точка 2). Температуры кипения компонентов В и А при давлении p_1 задаются положением точек 3 и 4 на рис. 4. Эти точки также перенесем на рис. 5, а. Соединяя точки 1 и 2, 3 и 4 на рис. 5, а парами кривых линий, все поле диаграммы разбиваем на пять

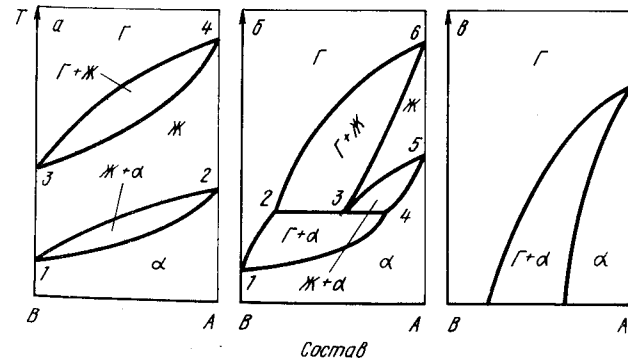


Рис. 5. Изобарные сечения $p-T$ -диаграммы рис. 4 при давлении p_1 (а), p_2 (б) и p_3 (в)

областей: однофазные области существования твердого раствора α , жидкости и газа и двухфазные области газ + жидкость ($\Gamma + \text{Ж}$) и твердый раствор α + жидкость ($\alpha + \text{Ж}$). Полученная схема изобарного сечения, как и любые другие изобарные или изотермические сечения, построенные подобным образом на основе сведений, содержащихся в $p - T$ -диаграммах, не дает указаний на составы фаз, находящихся в равновесии, так как форма кривых линий на этих сечениях произвольна. Несмотря на это, ценность таких сечений несомненна. На них представлен правильный и единственно возможный порядок чередования фазовых полей и точно даны температуры безвариантных равновесий. (При определении числа степеней свободы изобарных и изотермических сечений диаграммы состояния следует помнить, что при условии $p = \text{const}$ или $T = \text{const}$ система теряет одну степень свободы. Поэтому на изобарных и изотермических сечениях трехфазные равновесия будут уже не одновариантными, а безвариантными.)

Изобарное сечение диаграммы состояния при давлении p_2 показано на рис. 5, б. Изобара p_2 пересекает на $p - T$ -диаграмме рис. 4 линию сублимации компонента В в точке 5. Этой точке соответствует точка 1 на рис. 5, б. Линии плавления и кипения компонента А пересекаются изобарой p_2 в точках 7 и 8. На рис. 5, б это точки 5 и 6. И наконец, изобара p_2 пересекает на $p - T$ -диаграмме линию трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ в точке 6. Каждая точка пересечения изобар или изотерм с линиями трехфазного равновесия на $p - T$ -диаграммах превращается в горизонтальную линию безвариантной реакции на изобарных или изотермических сечениях. Точка 6 на рис. 4 трансформируется в горизонталь 2 - 3 - 4 на рис. 5, б. Эта горизонталь определяет температуру единственного при давлении p_2 равновесия трех фаз: α , жидкости и газа. Соединяя точки 1, 5, 6 кривыми с горизонталью 2 - 3 - 4 таким образом, как это показано на рис. 5, б, получим единственно возможное, отвечающее действительности чередование фазовых полей на изобарном сечении при давлении p_2 . В этом можно убедиться, если провести горизонтальную плоскость через пространственную $p - T - x$ -диаграмму на рис. 2. Верхнюю часть диаграммы на рис. 5, б занимает однофазное поле газа, которое граничит с двухфазными областями газ + жидкость и газ + α . Однофазное поле жидкости заключено между линиями 6 - 3, 3 - 5 и ординатой, представляющей компонент А. Двухфазная область равновесия жидкости с твердым раствором ограничена линиями 5 - 3, 3 - 4 и 4 - 5. Нижняя часть диаграммы принадлежит твердому раствору α .

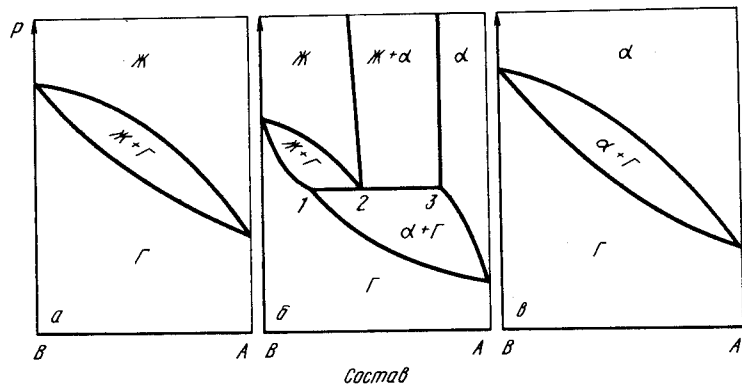


Рис. 6. Изотермические сечения $p - T$ -диаграммы рис. 4 при температурах T_1 (а), T_2 (б) и T_3 (в)

Изобарное сечение диаграммы состояния при давлении p_3 показано на рис. 5, в. Изобара p_3 пересекает на $p - T$ -диаграмме всего одну линию сублимации компонента А. На изобарном сечении расположены однофазные поля газа и твердого раствора и двухфазное поле газ + α .

На изотермическом сечении диаграммы состояния при температуре T_1 (рис. 6, а) имеют место только поля жидкости, газа и их смесей, так как изотерма T_1 пересекает на $p - T$ -диаграмме только линии кипения компонентов А и В.

Изотермическое сечение диаграммы состояния при температуре T_2 представлено на рис. 6, б. Изотерма T_2 пересекает на $p - T$ -диаграмме рис. 4 линию трехфазного равновесия в точке 13. Это точке на диаграмме рис. 6, б соответствует горизонталь 1 - 2 - 3, на которой осуществляется трехфазное равновесие жидкость - газ - α . При более высоких давлениях расположены поля существования жидкости и смеси жидкость + α , при более низких давлениях - область существования смеси газ + α . Однофазное поле газа лежит ниже давления кипения компонента В, определяемого точкой 14 пересечения изотермы T_2 и кривой кипения компонента В на рис. 4, а однофазное поле твердого раствора лежит выше давления сублимации компонента А, определяемого точкой пересечения изотермы T_2 с линией сублимации компонента А. Как следует из рис. 6, б, если над жидкостью, находящейся по составу между точками 1 - 3, в изотермических условиях снижать давление, то при определенном его значении она распадается с выделением газа и кристаллов α -твердого раствора.

На рис. 6, в показано изотермическое сечение диаграммы состояния при температуре T_3 . Это сечение аналогично сечению рис. 6, а и отличается от него лишь тем, что вместо жидкости в равновесии принимает участие твердый раствор.

Системы с экстремумами на линиях плавления, сублимации и кипения

Если на линиях зависимости температур плавления, сублимации или кипения от состава раствора имеются экстремумы, то это означает наличие конгруэнтно плавящихся, сублимирующих или кипящих растворов. При конгруэнтном плавлении, сублимации и кипении составы равновесных фаз одинаковы. Поверхности, разделяющие на $p - T - x$ -диаграммах состояния одно- и двухфазные области, касаются

Таблица 1. Некоторые возможные варианты сочетания экстремумов на линиях плавления, сублимации и кипения

Номер сочетания	Характер экстремума равновесий			Номер сочетания	Характер экстремума равновесий		
	$\Gamma \rightleftharpoons \alpha$	$\Gamma \rightleftharpoons \text{Ж}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha$		$\Gamma \rightleftharpoons \alpha$	$\Gamma \rightleftharpoons \text{Ж}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha$
1	Min	-	-	9	Min	-	Min
2	Max	-	-	10	Max	-	Min
3	-	Min	-	11	-	Max	Max
4	-	Max	-	12	-	Min	Max
5	-	-	Min	13	Min	Min	Min
6	-	-	Max	14	Min	Min	Max
7	Min	Min	-	15	Max	Max	Min
8	Max	Max	-	16	Max	Max	Max

друг друга в точках конгруэнтного поведения растворов. Так как в соответствии с правилом фаз конгруэнтное плавление, сублимация и кипение моновариантны, то этим равновесиям соответствуют собственные линии на $p-T$ -диаграммах состояния.

Линии конгруэнтного плавления, сублимации и кипения на диаграммах состояния могут начинаться из любой точки соответствующей линии равновесия одного из компонентов, в том числе и из тройных точек чистых компонентов. Эти линии могут начинаться и с линий трехфазного равновесия, если последние имеют экстремумы, в которых $d p/d T = 0$ или $d T/d p = 0$.

Некоторые возможные сочетания экстремумов в $p-T$ -диаграммах состояния систем с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях суммированы в табл. 1. Сочетания, не представленные в этой таблице, не характерны для систем с участием металлов. Типичные схемы $p-T$ -диаграмм состояния рассматриваемых систем показаны на рис. 7.

Конгруэнтный характер поведения растворов может проявляться в одном, двух или трех процессах. Если линия трехфазного равновесия на $p-T$ -диаграмме не имеет экстремумов (см. рис. 7, а и б), то конгруэнтное поведение может проявляться и в одном, и в двух, и в трех процессах; если экстремумы есть, то конгруэнтное поведение должно иметь место либо в двух, либо в трех процессах (см. рис. 7, в-з).

На рис. 7, а и б показаны примеры $p-T$ -диаграммы состояния систем с плавными линиями трехфазных равновесий. В системе, диаграмма состояния которой показана на рис. 7, а, твердые растворы начиная с некоторого давления конгруэнтно плавятся и начиная с некоторой температуры жидкие растворы конгруэнтно кипят. Как следует из рис. 7, а на линиях плавления имеется максимум, а на линиях кипения минимум. Эта схема соответствует № 12 в табл. 1. Система с конгруэнтной сублимацией и минимумом на линиях испарения (рис. 7, б) соответствует № 1 табл. 1, а $p-T$ - x -диаграмма состояния этой системы представлена на рис. 8. Двухфазные области твердый раствор + жидкость, газ + жидкость и поверхность трехфазного равновесия твердый раствор \rightleftharpoons жидкость \rightleftharpoons газ на этой диаграмме имеют такую же конфигурацию, как и на диаграмме рис. 2. Форма двухфазной области твердый раствор + газ может быть выяснена при помощи трех изотермических сечений: 1-7-1', 5-8-5' и 6-6'. На первых двух сечениях имеется минимум на кривых сублимации, на последнем минимума нет. По линии 7-8 происходит касание верхней и нижней поверхностей, ограничивающих двухфазную область твердый раствор + газ. Эта же линия характеризует составы конгруэнтно сублимирующих твердых растворов.

Так как экстремумы на линии трехфазного равновесия могут быть как в точках $d T/d p = 0$, так и в точках $d p/d T = 0$, то в общем случае конгруэнтное поведение в различных процессах характерно для растворов разного состава - линии конгруэнтного плавления, сублимации и кипения могут касаться линий трехфазного равновесия в разных точках. Например, конгруэнтно сублимировать и кипеть может раствор одного состава, а конгруэнтно плавиться другого (см. рис. 7, д-з). Здесь речь идет о составах фаз, участвующих в трехфазном равновесии. Следует иметь в виду, что и в двухфазном равновесии составы конгруэнтно плавящихся, сублимирующих и кипящих фаз в общем случае не остаются постоянными при изменении давления и температуры. Это иллюстрирует и рис. 8, на котором линия 7-8 конгруэнтной сублимации не является в общем случае прямой, а ее проекции на плоскости $T-x$ и $p-x$ не перпендикулярны оси x .

На рис. 9 представлена $p-T-x$ -диаграмма состояния, соответствующая $p-T$ -диаграмме состояния рис. 7, д. На этой диаграмме изображена система с минимумами на линиях плавления, сублимации и кипения и с двумя экстремумами на линии трехфазного равновесия в точках $d p/d T = 0$ и $d T/d p = 0$.

На рис. 9 конгруэнтное плавление обозначено линией 8-9, а конгруэнтная сублимация и конгруэнтное кипение - двумя ветвями 5-6 и 6-7 одной линии испарения твердых и жидких растворов.

Наиболее сложные фазовые равновесия в этой системе находятся на поверх-

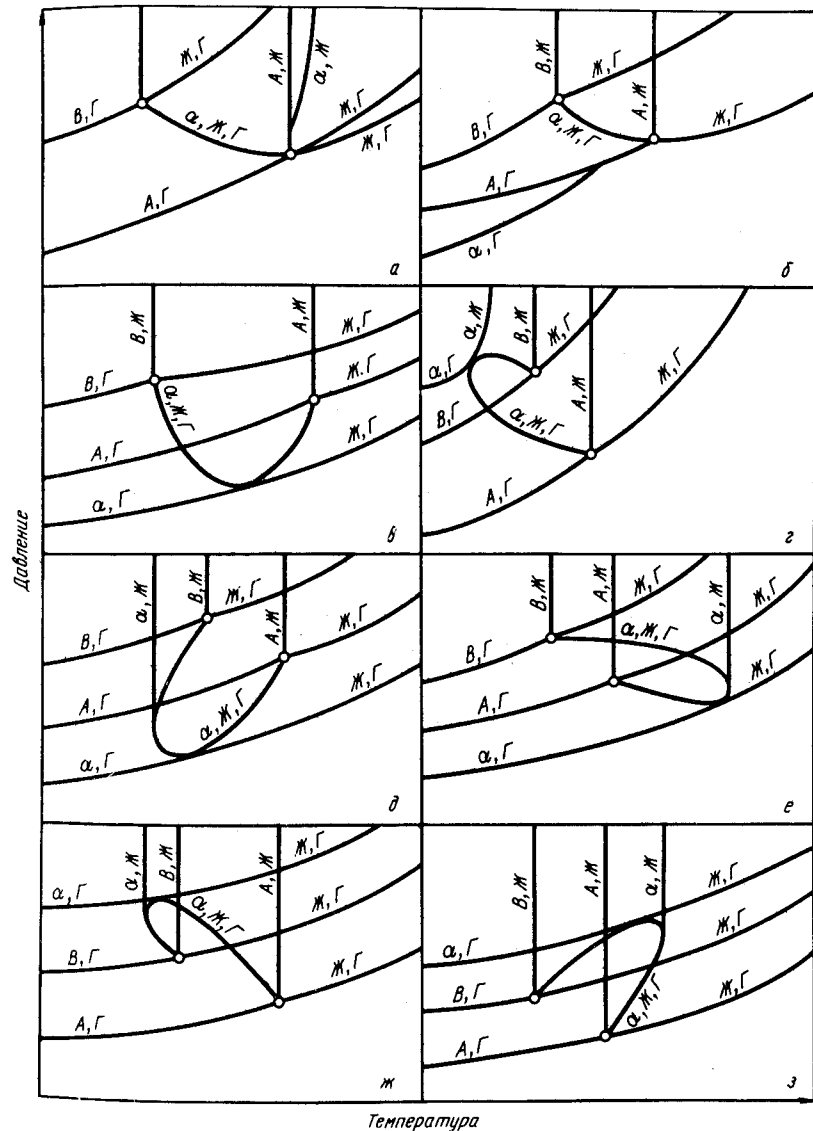


Рис. 7. $p-T$ -диаграммы состояния систем с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях и экстремумами на кривых плавления, сублимации и кипения

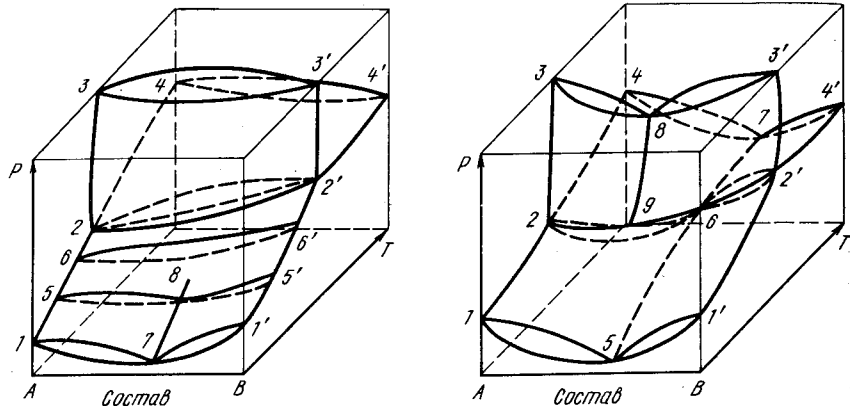


Рис. 8. p – T – x -диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях и минимумом на кривой сублимации

Рис. 9. p – T – x -диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях и минимумом на кривых плавления, сублимации и кипения

ности трехфазного равновесия 2 – 9 – 6 – 2'. Для того чтобы представить геометрию поверхностей в этой области, рассмотрим несколько изобарных и изотермических сечений.

На рис. 10, представляющем в крупном масштабе участок трехфазного равновесия p – T -диаграммы на рис. 7, д пунктирами нанесены положения шести изобар p_1 – p_6 и четырех изотерм T_1 – T_4 . Соответствующие этим изобарам и изотермам изобарные и изотермические сечения показаны на рис. 11 и 12.

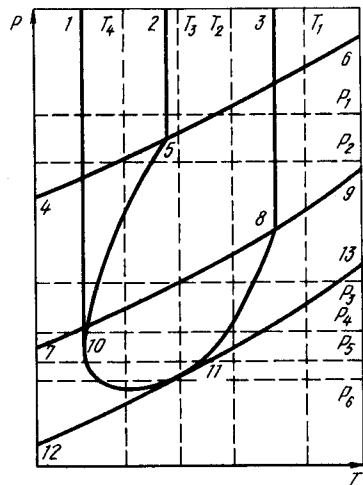


Рис. 10. Участок p – T -диаграммы состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях и минимумом на кривых плавления, сублимации и кипения

Изобара p_1 пересекает на p – T -диаграмме рис. 10 по мере повышения температуры линии конгруэнтного плавления раствора (10 – 1), плавления компонента А (5 – 2), кипения компонента А (5 – 6) и плавления компонента В (8 – 3). В соответствии с этим на изобарном сечении при давлении p_1 (рис. 11, а) нанесены линии ликвидуса и солидуса с точкой конгруэнтного плавления при минимальной температуре, а также линии испарения жидкого раствора, причем температура кипения чистого компонента А ниже температуры плавления чистого компонента В.

Изобара p_2 пересекает на p – T -диаграмме последовательно линии конгруэнтного плавления раствора, сублимации компонента А (4 – 5), трехфазного равновесия твердый раствор \rightleftharpoons жидкость \rightleftharpoons газ (5 – 10 – 11 – 8), плавления компонента В. На изобарном сечении при давлении p_2 (рис. 11, б) появляется горизонталь трехфазного равновесия, температура которой выше температуры конгруэнтного плавления раствора и сублимации компонента А. Так как изобара p_2 не пересекает на p – T -диаграмме линию плавления компонента А, то на изобарном сечении отсутствует жидкий компонент А. Область жидкого раствора ограничена и примыкает к компоненту В.

Изобара p_3 пересекает на рис. 10 линии конгруэнтного плавления раствора, трехфазного равновесия, сублимации компонента В, конгруэнтного кипения раствора (11 – 13). Линию трехфазного равновесия изобара p_3 пересекает дважды – на участке 10 – 5, богатым компонентом А, и на участке 11 – 8, богатым компонентом В. Поэтому на изобарном сечении (рис. 11, в) присутствуют две горизонталы трехфазного равновесия – при низкой температуре в области, примыкающей к компоненту А, и при высокой температуре, в области, примыкающей к компоненту В. Из линий однокомпонентного равновесия изобара p_3 пересекает только линию сублимации компо-

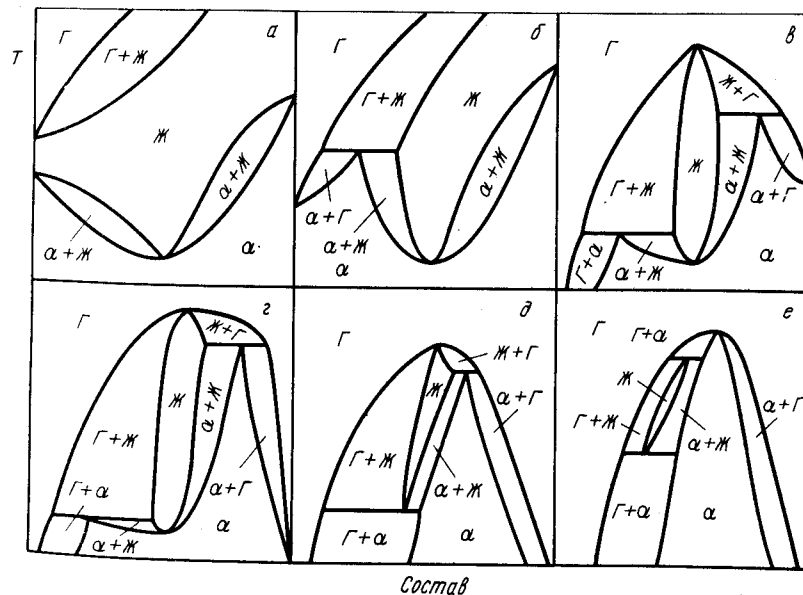


Рис. 11. Изобарные сечения p – T -диаграммы рис. 10 при давлениях p_1 (а), p_2 (б), p_3 (в), p_4 (г), p_5 (д) и p_6 (е)

нента В, поэтому на изобарном сечении область твердых растворов ограничена и примыкает к компоненту В, а область жидких растворов замкнута и по вертикали ограничена температурами конгруэнтного плавления и кипения. На рис. 11, в и последующих изобарных сечениях конгруэнтное кипение раствора происходит при максимальной температуре существования жидкости. Это не противоречит определению системы, как имеющей минимум на кривых кипения. Из изобарных сечений следует, что конгруэнтное кипение происходит при максимальной температуре, а из изотермических – при минимальном давлении. В целом же поведение раствора при кипении определяется положением линии конгруэнтного кипения, которая на рис. 10 расположена ниже линий кипения чистых компонентов.

Изобарное сечение при давлении p_4 (рис. 11, з) отличается от предыдущего только температурами фазовых превращений, так как изобара p_4 пересекает те же линии моновариантных равновесий на диаграмме, что и изобара p_3 .

Изобара p_5 пересекает на $p - T$ -диаграмме только линию конгруэнтного кипения и дважды линию трехфазного равновесия. На изобарном сечении при давлении p_5 (рис. 11, д) оба компонента находятся в газообразном состоянии. Область жидкости по-прежнему замкнута. При высокой температуре жидкость конгруэнтно кипит, а при низкой разлагается на твердый раствор и газ. При переходе от давления p_4 к p_5 характер затвердевания жидкости меняется. По мере уменьшения давления и приближения его к точке 10 на рис. 10 температура конгруэнтного затвердевания (плавления) сближается с температурой трехфазного равновесия. В точке 10 эти температуры становятся равными и состав твердого раствора, который разлагался в условиях трехфазного равновесия на жидкость и газ, становится равным составу конгруэнтно плавящегося раствора, т.е. точка минимума области жидкости совпадает с правым концом горизонтали трехфазного равновесия. Таким образом, при переходе от давления p_4 к p_5 точка равновесного состава твердого раствора перемещается с нижней стороны горизонтали трехфазного равновесия к ее правому концу, переходит на верхнюю сторону и начинает перемещаться влево. В точке 10 горизонталь трехфазного равновесия имеет конечную величину, так как состав газа, участвующего в трехфазном равновесии, не равен составу конгруэнтно плавящегося твердого раствора.

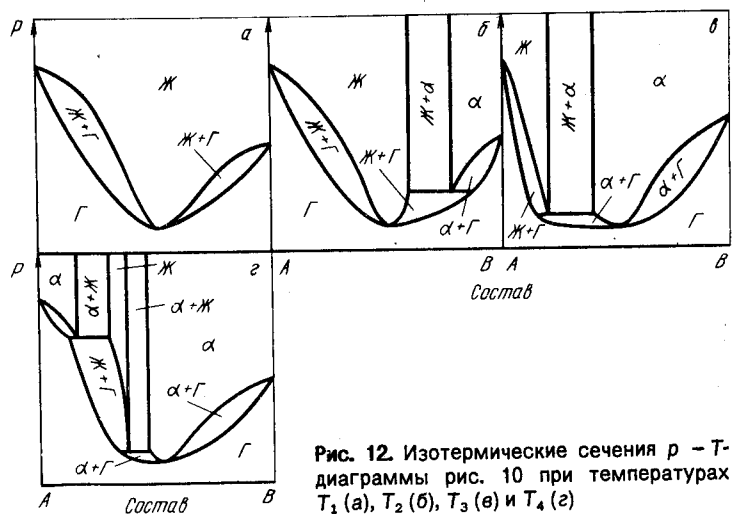


Рис. 12. Изотермические сечения $p - T$ -диаграммы рис. 10 при температурах T_1 (а), T_2 (б), T_3 (в) и T_4 (г)

Изобара p_6 также дважды пересекает на $p - T$ -диаграмме линию трехфазного равновесия и один раз линию конгруэнтной сублимации. Отличие изобарного сечения при давлении p_6 (рис. 11, е) от изобарного сечения при давлении p_5 состоит в том, что жидкость, участвующая в обоих трехфазных равновесиях, содержит меньше компонента В, чем конгруэнтно сублимирующий твердый раствор. Поэтому оба трехфазных равновесия расположены на изобарном сечении рис. 11, е слева от области существования твердого раствора. Область существования жидкости заключена между двумя температурами трехфазных равновесий. При давлении p_6 нет ни конгруэнтного плавления, ни кипения жидкости, а происходит конгруэнтная сублимация твердого раствора.

При снижении давления от p_5 до p_6 и переходе через точку 11 состав твердого раствора, участвующего в трехфазном равновесии при высокой температуре, приближается к составу конгруэнтно кипящей жидкости. Горизонталь трехфазной реакции сжимается в точку и при давлении, соответствующем точке 11, горизонталь исчезает, сливаясь с точкой конгруэнтного превращения. Точка 11 принадлежит линии трехфазного равновесия и линиям конгруэнтной сублимации и кипения, поэтому в этой точке составы твердого раствора, жидкости и газа равны. При давлениях ниже точки 11 горизонталь трехфазной реакции проявляется вновь, но в этом равновесии уже участвует газ, обогащенный компонентом А. При дальнейшем понижении давления горизонтали трехфазных равновесий сближаются друг с другом и, наконец, сливаются при давлении, соответствующем минимуму $d p / d T = 0$ на линии трехфазного равновесия. Область жидкости при этом давлении стягивается в точку и при более низком давлении исчезает вместе с горизонталью трехфазного равновесия.

Изотерма T_1 пересекает на $p - T$ -диаграмме рис. 10 линии кипения компонентов А и В и конгруэнтного кипения раствора. На изотермическом сечении при этой температуре (рис. 12, а) однофазные поля жидкости и газа разделены двухфазной областью с минимумом в точке конгруэнтного испарения.

Изотерма T_2 пересекает на $p - T$ -диаграмме линии кипения компонента А, сублимации компонента В и трехфазного равновесия. На изотермическом сечении (рис. 12, б) появляется горизонталь трехфазного равновесия, область жидкости примыкает к компоненту А, а твердого раствора – к компоненту В.

При температуре T_3 изотерма пересекает на $p - T$ -диаграмме те же линии. Однако эта температура ниже точки 11 и поэтому конгруэнтное поведение проявляют уже не жидкие, а твердые растворы (рис. 12, в). По мере перехода температуры от T_2 к T_3 горизонталь трехфазного равновесия становится короче, а ее температура сближается с температурой конгруэнтного кипения. При температуре, соответствующей точке 11 на рис. 10, горизонталь трансформируется в точку, в которой осуществляется равновесие твердого раствора, жидкости и газа одинаковых составов. При дальнейшем понижении температуры горизонталь вновь появляется на изотермических сечениях, ее размер растет, а различие в температурах трехфазного равновесия и конгруэнтной сублимации увеличивается.

При температуре ниже точки плавления компонента А (T_4 на рис. 10) изотермы пересекают линию трехфазного равновесия дважды и на изотермических сечениях появляется вторая горизонталь трехфазного равновесия (рис. 12, г). При дальнейшем снижении температуры область жидкости сужается, а горизонтали трехфазных равновесий сближаются. При температуре, соответствующей точке 10 на рис. 10 (или в более общем случае точке $d T / d p = 0$ на линии трехфазного равновесия), трехфазные горизонтали сливаются и область жидкости исчезает с изотермических сечений.

Изображенные на рис. 11 и 12 изобарные и изотермические сечения позволяют представить форму поверхности трехфазного равновесия на $p - T - x$ -диаграмме состояния. Так как поверхность трехфазного равновесия состоит из изобар – изотерм, то, последовательно суммируя горизонтали трехфазных равновесий на изо-

барных сечениях, можно получить проекцию поверхности трехфазного равновесия на плоскость давление – состав, а суммируя горизонталы трехфазных равновесий на изотермических сечениях – проекцию поверхности трехфазного равновесия на плоскость температура – состав. Эти проекции (рис. 13) дают достаточно полное представление о форме самой поверхности.

Горизонталы трехфазных равновесий на изобарных и изотермических сечениях содержат информацию не только о форме и размерах поверхности трехфазного равновесия, но и о положении на ней линий, указывающих составы всех трех равновесных фаз. Эти линии образованы пересечением поверхностей, ограничивающих однофазные области, и служат ориентиром в правильном расположении фазовых поверхностей при построении $p - T - x$ -диаграмм состояния.

На рис. 13, а показана проекция поверхности трехфазного равновесия системы, $p - T - x$ -диаграмма состояния которой представлена на рис. 9, а $p - T$ -диаграмма состояния – на рис. 10. На проекцию рис. 13, а нанесены горизонталы трехфазных равновесий, размер и положение которых определены на изобарных сечениях рис. 11. Начиная от точки 5, принадлежащей компоненту А, проекция поверхности трехфазного равновесия расширяется с понижением давления. Вплоть до давления, соответствующего точке 10 на рис. 10, наиболее богатой компонентом А фазой является газ, а компонентом В – жидкость; твердый раствор занимает промежуточное значение (см. рис. 11, б – з). В точке 10 составы твердых и жидких растворов, участвующих в трехфазном равновесии, равны. Линии твердого раствора и жидкости в этой точке пересекаются и при более низких давлениях большее количество компонента В содержит не жидкость, а твердый раствор.

При самом низком давлении существования трехфазного равновесия, соответствующего точке $dp/dT = 0$ на линии трехфазного равновесия рис. 10, горизонталь на рис. 13, а не сходится в точку, так как составы всех трех фаз различны. Начиная с этого давления проекция поверхности трехфазного равновесия поднимается вверх вплоть до точки 8, принадлежащей компоненту В. Линии равновесного состава фаз сохраняют свой порядок расположения при переходе через точку минимума. При последующем подъеме они сближаются и сливаются в точке 11, в которой составы

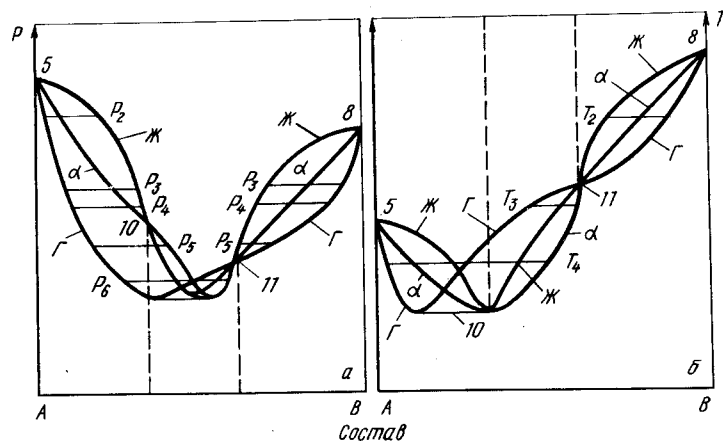


Рис. 13. Проекция поверхности трехфазного равновесия $p - T - x$ -диаграммы рис. 9 на плоскости давление – состав (а) и температура – состав (б)

всех трех фаз равны. Выходят из этой точки линии уже в другом порядке – наиболее богаты компонентом А жидкость, а компонентом В газ.

На проекцию поверхности трехфазного равновесия на плоскости температура – состав (рис. 13, б) нанесены горизонталы трехфазных равновесий, размер и положение которых определены на изотермических сечениях рис. 12. Начиная от точки 5 проекция поверхности трехфазного равновесия расширяется с понижением температуры. При этом ближе к компоненту А расположен газ, затем твердый раствор и далее жидкость. Минимальной температуре на проекции рис. 13, б соответствует температура точки 10 на рис. 10, где $dT/dp = 0$. При этой температуре составы твердого и жидкого растворов равны, линии равновесных составов жидкости и газа в этой точке пересекаются и при дальнейшем повышении температуры меняются местами. Величина горизонталы при минимуме температуры на рис. 13, б равна величине горизонталы при минимуме давления на рис. 13, а.

При переходе от точки 10 к точке 11 проекция поверхности трехфазного равновесия сужается и превращается в точку, что означает равенство составов всех трех равновесных фаз. Между точками 11 и 8 наиболее богатой компонентом А является жидкость, за ней следуют твердый раствор и газ.

Следует отметить, что для построения проекций поверхности трехфазного равновесия на плоскости давление – состав и температура – состав не обязательно наличие набора изобарных и изотермических сечений; обе проекции могут быть построены при помощи серии только изобарных или только изотермических сечений, если на них точно указаны положение горизонталей трехфазного равновесия и составы равновесных фаз.

Совокупность рис. 7, д, (9 – 13) дает достаточно полное представление о строении $p - T - x$ -диаграммы состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях и минимумами на кривых плавления, сублимации и кипения.

Из многих разновидностей систем с экстремумами на линиях плавления, сублимации и кипения нами подробно рассмотрены только две – одна из простейших (с минимумом на линии плавления и плавной линией трехфазного равновесия на $p - T$ -диаграмме) и одна из наиболее сложных (с минимумами на линиях плавления, сублимации и кипения и двумя экстремумами на линии трехфазного равновесия на $p - T$ -диаграмме). Элементы структуры диаграмм других систем этого типа аналогичны рассмотренным выше.

Системы с расслоением растворов

Существуют системы, которые при одних значениях температуры и давления обладают неограниченной растворимостью в твердом и жидком состояниях, а при других ограниченной. В таких системах при изменении условий растворы распадаются (расслаиваются) на две близкие по характеристикам, но термодинамически самостоятельные фазы. Двухфазная область существования этих фаз может занимать в $p - T - x$ -пространстве различное положение относительно поверхностей раздела фаз и поверхности трехфазного равновесия, приводя к возникновению различных комбинаций фазовых равновесий.

Схемы основных вариантов $p - T$ -диаграмм состояния систем с расслоением растворов показаны на рис. 14.

Область расслоения твердых растворов может пересекать поверхность, разделяющую твердый раствор и газ. На рис. 14, а представлена $p - T$ -диаграмма, а на рис. 15 – участок $p - T - x$ -диаграммы такой системы. На последней показан участок диаграммы находится область трехфазного равновесия. В верхней части расслоения 2 – 3 – 4 – 5 пересекает поверхность, отделяющую однофазную область твердого раствора от двухфазной области твердый раствор + газ по линиям 2 – 4 и 3 – 4. Выше области расслоения существует один твердый раствор с непрерывно

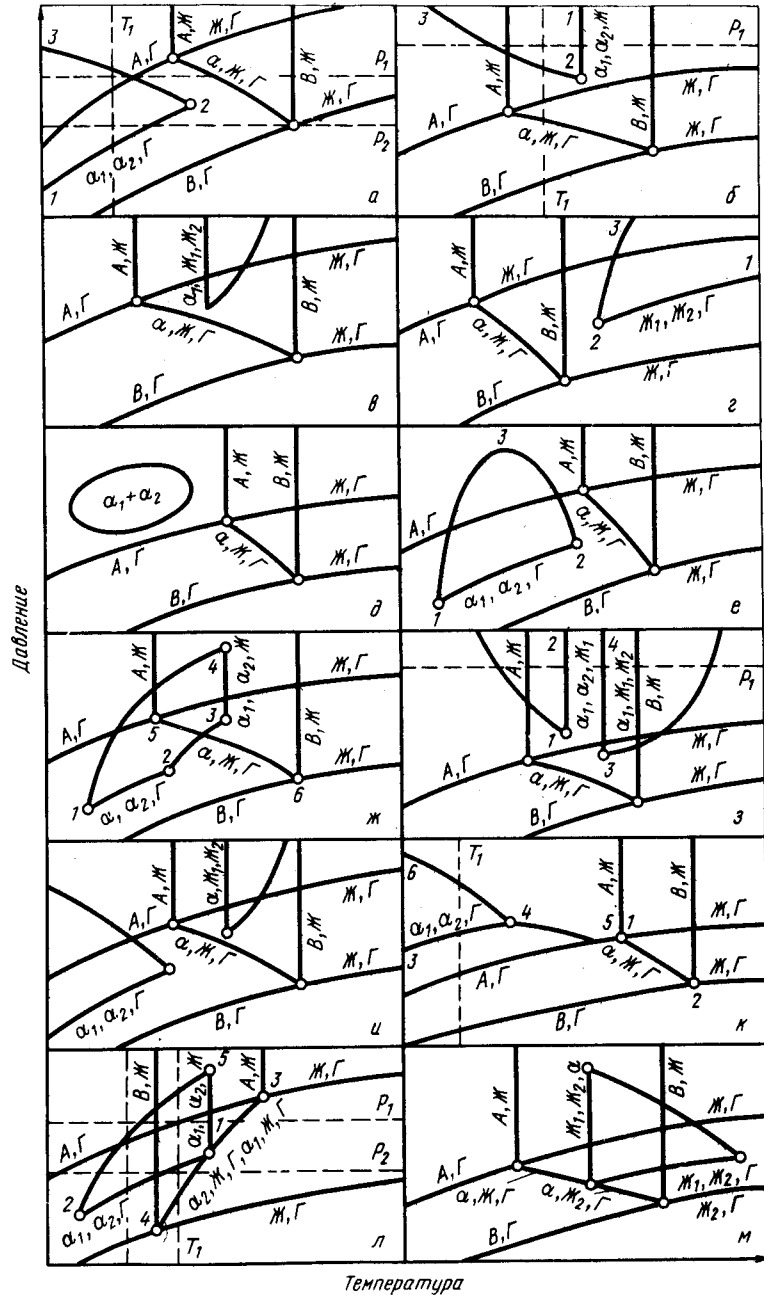


Рис. 14. $p - T$ -диаграммы состояния систем с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях и расслоением растворов

изменяющейся концентрацией от А до В. Слева от поверхности 2 - 4 - 5 находится твердый раствор на основе компонента А (α_1), справа от поверхности 3 - 4 - 5 - твердый раствор на основе компонента В (α_2). Внутри области 2 - 3 - 4 - 5 в равновесии находятся две фазы ($\alpha_1 + \alpha_2$). При пересечении двухфазной области ($\alpha_1 + \alpha_2$) с двухфазной областью ($\alpha + \Gamma$) возникает поверхность трехфазного равновесия. Пересечение этих областей можно рассматривать так же, как пересечение трех пар поверхностей, ограничивающих однофазные области α_1 , α_2 и газа. Такое пересечение, как уже было рассмотрено выше, дает криволинейную линейчатую поверхность, состоящую из изобар - изотерм. На рис. 15 эта поверхность 1 - 3 - 4 трехфазного равновесия $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Линия 1 - 4 указывает состав равновесного газа, 2 - 4 - твердого раствора α_1 , 3 - 4 - твердого раствора α_2 .

Поверхность 1 - 3 - 4 рис. 15 на $p - T$ -диаграмме (рис. 14, а), как и любая поверхность трехфазного равновесия, трансформируется в линию 1 - 2. Из точки 2 выходит критическая кривая 2 - 3, являющаяся проекцией купола области расслоения на плоскость $p - T$. Эта кривая соответствует равенству состава фаз α_1 и α_2 .

Передняя плоскость на рис. 15 является изотермическим сечением $p - T$ -диаграммы состояния рис. 14, а при температуре T_1 . Изотерма T_1 пересекает критическую кривую 2 - 3, линию трехфазного равновесия 1 - 2 и линии сублимации компонентов А и В. На изотермическом сечении имеется одна горизонталь трехфазного равновесия $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \Gamma$.

Характерные изобарные сечения показаны на рис. 16. Изобара p_1 пересекает на $p - T$ -диаграмме рис. 14, а критическую кривую 2 - 3, линии сублимации компонента А, трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, плавления компонента В. На изобарном сечении при давлении p_1 (рис. 16, а) с понижением температуры жидкость разлагается при температуре трехфазного равновесия на газ и твердый раствор. При температуре, соответствующей пересечению изобары p_1 с критической кривой на $p - T$ -диаграмме, на изобарном сечении начинается распад твердого α -раствора на α_1 и α_2 . Изобара p_2 пересекает на $p - T$ -диаграмме линии сублимации компонента А, трехфазных равновесий $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, плавления и кипения компо-

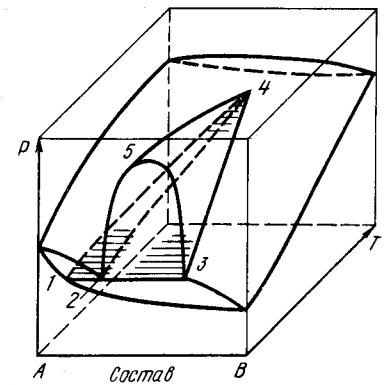


Рис. 15. $p - T - x$ -диаграмма состояния системы с расслоением твердых растворов и пересечением области расслоения с поверхностью твердый раствор - газ

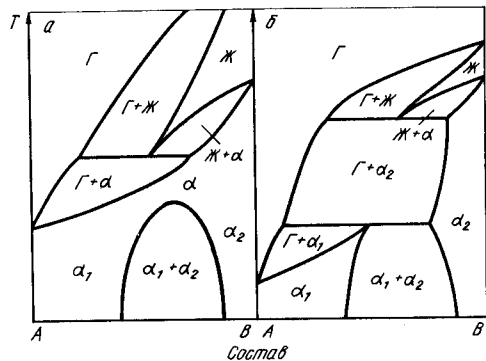


Рис. 16. Изобарные сечения $p - T$ -диаграммы рис. 14, а при давлении p_1 (а) и p_2 (б)

нента В. На изобарном сечении при давлении p_2 (рис. 16, б) две горизонтали трехфазных равновесий. При низкой температуре осуществляется равновесие $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \Gamma$.

Области существования фаз α_1 и α_2 разобщены, так как при давлении p_2 растворимость компонентов друг в друге в твердом состоянии ограничена при любых температурах. При высокой температуре осуществляется трехфазное равновесие $\alpha_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$.

В случае, если область расслоения твердых растворов пересекает поверхность, разделяющую твердый раствор и жидкость, возникает $p - T$ -диаграмма, показанная на рис. 14, б. Расслоение твердых растворов начинается на критической кривой 2 - 3, а трехфазная реакция $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons Ж$ осуществляется на линии 1 - 2. Изобарное сечение при давлении p_2 и изотермическое сечение при температуре T_1 этой системы показаны на рис. 17. На изобарном сечении (рис. 17, а) одна горизонталь трехфазного равновесия $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons Ж$. При температурах ниже этого равновесия растворимость компонентов друг в друге в твердом состоянии увеличивается и ниже критической точки растворы становятся непрерывными. На изотермическом сечении (рис. 17, б) также одна горизонталь трехфазного равновесия. Но в этом равновесии принимает участие, кроме жидкости и газа, только один твердый раствор α . Расслоение этого раствора на α_1 и α_2 происходит при давлениях более высоких, чем давление трехфазного равновесия.

При расслоении жидких растворов возникают те же варианты $p - T$ -диаграмм состояния, что и при расслоении твердых растворов. Область расслоения может пересекать либо поверхность раздела твердый раствор - жидкость (см. рис. 14, в), либо поверхность раздела жидкость - газ (см. рис. 14, з).

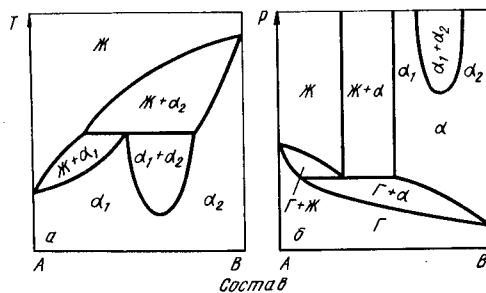


Рис. 17. Изобарное сечение при давлении p_1 (а) и изотермическое сечение при температуре T_1 (б) $p - T$ -диаграммы рис. 14, б

Изображенная на рис. 17 $p - T$ - x -диаграмма состояния сохраняет свой вид и для систем, $p - T$ -диаграммы которых показаны на рис. 14, б - з.

Область расслоения может быть замкнутой, полностью находиться внутри области твердого раствора или жидкости и не пересекаться ни с одной фазовой поверхностью (см. рис. 14, д). На изобарных и изотермических сечениях такой системы область расслоения тоже замкнута.

Если область расслоения заключена в относительно небольшом интервале температуры и давления, то $p - T$ -диаграмма может принимать вид, изображенный на рис. 14, е, а $p - T$ - x -диаграмма может быть получена из $p - T$ - x -диаграммы рис. 15 путем продления ее зеркальным изображением в область низких температур. Аналогично рис. 14, е могут быть получены $p - T$ -диаграммы состояния систем, область расслоения твердых растворов которых сопряжена с областью жидкости или область расслоения жидких растворов сопряжена с областью твердого раствора или газа.

Область расслоения может пересекать две поверхности, не задевая при этом поверхность трехфазного равновесия твердый раствор \rightleftharpoons жидкость \rightleftharpoons газ. На $p - T$ -диаграмме этой системы (рис. 14, ж) три линии трехфазных равновесий: линия 1 - 2 равновесия $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \Gamma$, линия 3 - 4 равновесия $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons Ж$ и линия 5 - 6 равновесия $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons г$ и две критические кривые 1 - 4 и 2 - 3.

В системе могут существовать не одна, а две и большее число областей расслоения, которые могут пересекать одну и ту же или разные фазовые поверхности. На рис. 14, з, и приведены примеры диаграмм состояния двух таких систем. В системе (рис. 14, з) области расслоения твердых и жидких растворов пересекают поверхность твердый раствор - жидкость по линиям 1 - 2 и 3 - 4 соответственно. Изобарное сечение этой системы при давлении p_1 показано на рис. 18. В системе (рис. 14, и) область расслоения твердого раствора пересекает поверхность твердый раствор - газ, а область расслоения жидкости - поверхность твердый раствор - жидкость. Возможны и многочисленные другие комбинации числа и форм областей расслоения.

Особым строением характеризуются диаграммы состояния систем, в которых расслоение растворов сочетается с экстремумами на линиях плавления, сублима-

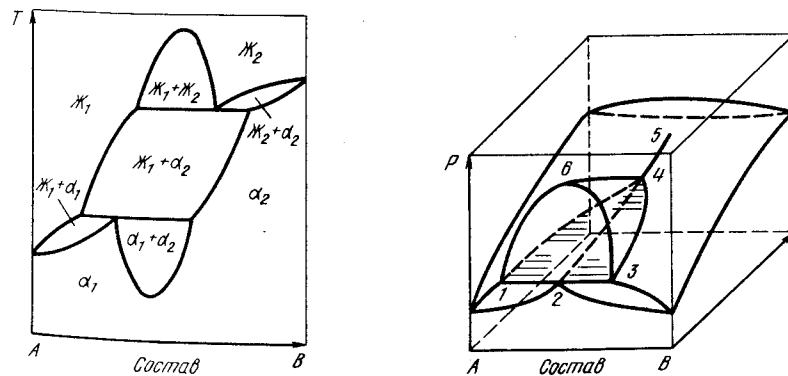


Рис. 18. Изобарное сечение $p - T$ -диаграммы рис. 14, з при давлении p_1

Рис. 19. $p - T - x$ -диаграмма состояния системы с максимумом на кривых сублимации и областью расслоения твердых растворов, пересекающей поверхность твердый раствор - газ

ции или кипения. Примером таких систем может служить система, p – T -диаграмма состояния которой изображена на рис. 15, k , а участок p – T - x -диаграммы – на рис. 19.

Расслоение твердых растворов на рис. 19 обозначено областью 1 – 2 – 3 – 4. Эта область пересекает поверхность твердый раствор – газ по линиям 1 – 4 и 3 – 4. Слева от поверхности 1 – 4 – 6 находится твердый раствор α_1 , обогащенный компонентом А, справа от поверхности 3 – 4 – 6 – твердый раствор α_2 , обогащенный компонентом В. Трехфазное равновесие осуществляется по поверхности 1 – 2 – 3 – 4. Состав участвующего в трехфазном равновесии α_1 -твердого раствора задается линией 1 – 4, α_2 -твердого раствора – линией 3 – 4 и газа – линией 2 – 4. Состав газа является промежуточным между составами твердых растворов. В критической точке 4 составы α_1 - и α_2 -твердых растворов и газа равны. В этой точке сходятся три поверхности – поверхность расслоения твердых растворов и две поверхности, ограничивающие двухфазную область твердый раствор + газ. Последние две поверхности соприкасаются и в точках линии 4 – 5, представляющей критическую кривую конгруэнтной сублимации.

На p – T -диаграмме этой системы (рис. 14, k) линия 3 – 4 трехфазного равновесия $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \Gamma$ является продолжением критической кривой 4 – 5 конгруэнтного испарения твердых растворов. Расслоение твердых растворов начинается на критической кривой 4 – 6. Передняя плоскость на p – T - x -диаграмме состояния рис. 19 представляет собой изотермическое сечение при температуре T_1 , обозначенной на p – T -диаграмме рис. 14, k .

На рис. 14, a – k представлены системы, области расслоения которых не пересекают поверхность трехфазного равновесия. Если такое пересечение имеет место, то возможны два основных случая – поверхность трехфазного равновесия пересекает область расслоения твердых (рис. 14, l) и жидких (рис. 14, l , m) растворов.

Особенность этих диаграмм состоит в наличии на них изобар – изотерм четырехфазного равновесия. По правилу фаз в двухкомпонентной системе при переменных температуре и давлении в равновесии одновременно может находиться максимум четыре фазы. Такое равновесие безвариантно, т.е. оно может осуществляться только при фиксированных значениях и температуры, и давления. В пространственной p – T - x -диаграмме состояния таким условиям отвечает единственная для данного четырехфазного равновесия изобара – изотерма.

Изобара – изотерма четырехфазного равновесия получается при пересечении

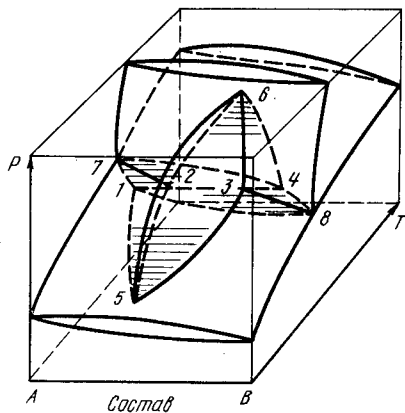


Рис. 20. p – T - x -диаграмма состояния системы, область расслоения твердых растворов которой пересекает поверхность трехфазного равновесия твердый раствор – жидкость – газ

четырёх поверхностей трехфазных равновесий. Каждая из четырех равновесных фаз участвует в трех трехфазных равновесиях. На изобаре – изотерме четырехфазного равновесия находятся четыре точки, указывающие составы равновесных фаз.

Рассмотрим p – T - x -диаграмму состояния системы, область расслоения твердых растворов которой пересекает поверхность трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ (рис. 20). Область расслоения твердых растворов занимает объем 2 – 5 – 3 – 6. Эта область пересекает поверхность твердый раствор – газ по линиям 3 – 5 и 2 – 5 и поверхность твердый раствор – жидкость по линиям 3 – 5 и 2 – 6. Слева от поверхности 2 – 5 – 6 находится твердый раствор α_1 , обогащенный компонентом А, а справа от поверхности 3 – 5 – 6 твердый раствор α_2 , обогащенный компонентом В.

Трехфазное равновесие $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \Gamma$ осуществляется по поверхности 1 – 3 – 5, на которой линия 1 – 5 указывает состав равновесного газа, 2 – 5 – состав равновесного α_1 и 3 – 5 – состав равновесного α_2 . Положение трехфазного равновесия $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$ определяется поверхностью 2 – 4 – 6 (линия 2 – 6 определяет состав α_1 , 3 – 6 – состав α_2 , 4 – 6 – состав жидкости). Трехфазному равновесию $\alpha_1 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ отвечает поверхность 1 – 4 – 7 (линия 2 – 7 характеризует состав газа, 2 – 6 – состав α_1 , 4 – 7 – состав жидкости). Поверхность 1 – 4 – 8 принадлежит трехфазному равновесию $\alpha_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ (линия 1 – 8 определяет состав газа, 3 – 8 – состав α_2 , 4 – 8 – состав жидкости).

Пересечение четырех поверхностей трехфазного равновесия образует линию 1 – 4 четырехфазного равновесия, на которой точка 1 характеризует состав равновесного газа, точка 2 – твердого раствора α_1 , точка 3 – твердого раствора α_2 и точка 4 – жидкости.

Остановимся подробнее на условиях осуществления четырехфазного равновесия в двухкомпонентной системе. Все p – T – x -пространство любой двухкомпонентной системы разделено на объемы, в которых находится одна или две фазы. Трехфазное равновесие имеет место только на поверхностях трехфазного равновесия, а четырехфазное – на единственной для данных четырех фаз изобаре – изотерме. Если в системе заданного состава изменять температуру или давление (или температуру и давление одновременно) таким образом, что система из однофазной становится двухфазной, то при переходе через поверхность раздела равновесие от однофазного переходит к двухфазному.

Если система переходит из одной двухфазной области в другую двухфазную область, то она обязательно пересекает поверхность трехфазного равновесия. На поверхности трехфазного равновесия система всегда содержит три фазы, относительные количества которых зависят от состава системы (исключение составляют особые точки, расположенные по периметру поверхности трехфазного равновесия. Природа особых точек и условия равновесия в них подробно рассмотрены в работах [7, 8, 14].

К линии четырехфазного равновесия система может подойти либо из двухфазной области, либо по поверхности трехфазного равновесия. Пройдя эту линию, система также может оказаться либо в двухфазной области, либо на поверхности трехфазного равновесия. Рассмотрим случай, когда система "подходит" к четырехфазному равновесию по одной из поверхностей трехфазного равновесия, а "выходит" по другой. Например, на диаграмме рис. 20 система подходит к четырехфазному равновесию по поверхности 1 – 5 – 3, а выходит из него по поверхности 1 – 2 – 4. Превращение в этом случае может быть записано следующим образом: $\Gamma + \alpha_1 + \alpha_2 \rightleftharpoons \Gamma + \alpha_1 + \text{Ж}$, т.е. в превращении принимают участие все четыре фазы. Такое превращение претерпевают все сплавы, состав которых находится между точками 1 и 3.

Если система подходит к четырехфазному равновесию по поверхности 2 – 6 – 4, а выходит по поверхности 1 – 4 – 8, то имеет место равновесие $\alpha_1 + \alpha_2 + \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma + \alpha_2 + \text{Ж}$, т.е. опять в превращении принимают участие все четыре фазы. Можно

показать, что при переходе от одного трехфазного равновесия к любому другому в условиях четырехфазного равновесия всегда принимают участие четыре фазы независимо от состава системы.

Если же система попадает на линию четырехфазного равновесия из двухфазной области и, пройдя ее, вновь оказывается в двухфазной области, то в равновесии могут принимать участие только три фазы. Например, на участке 1-2 (см. рис. 20) переход из области $\Gamma + \alpha_1$ в область $\Gamma + \alpha_2$ сопровождается превращением $\Gamma + \alpha_1 \rightleftharpoons \Gamma + \alpha_2$, в котором участвуют три фазы. То же самое можно сказать и об участке 2-3 при переходе из области $\Gamma + \alpha_2$ к области $\alpha_1 + \alpha_2$ или $\text{Ж} + \alpha_1$ и т.д.

Проекция поверхностей трехфазных равновесий диаграммы (см. рис. 20) на плоскость p - T показаны на рис. 14, л. Поверхность 1-3-5 проектируется в линию 1-2, поверхность 1-7-4-в в линию 1-3, поверхность 2-4-6-в в линию 1-5 и поверхность 1-4-8-в в линию 1-4. Все четыре линии трехфазных равновесий пересекаются в одной точке 1 четырехфазного равновесия $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Эта точка является проекцией изобары-изотермы 1-2-3-4 (рис. 20).

Характерные изобары-изотермы 1-2-3-4 (рис. 20). Характерные изобарные и изотермические сечения p - T -диаграммы состояния рис. 14, л показаны на рис. 21 и 22.

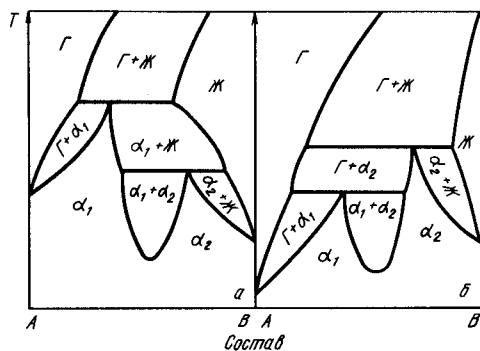


Рис. 21. Изобарные сечения p - T -диаграммы рис. 14, л при давлениях p_1 (а) и p_2 (б)

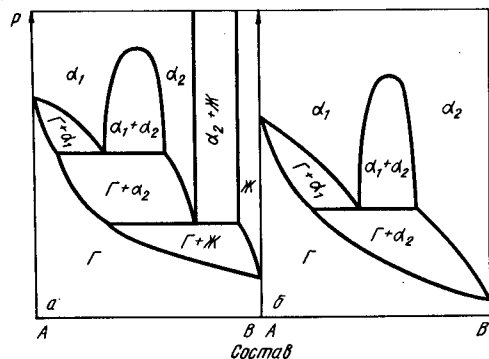


Рис. 22. Изотермические сечения p - T -диаграммы рис. 14, л при температурах T_1 (а) и T_2 (б)

Изобара p_1 пересекает на p - T -диаграмме рис. 14, л критическую кривую 2-5, линии сублимации компонента А и плавления компонента В, линию 1-5 трехфазного равновесия $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$ и линию 1-3 трехфазного равновесия $\alpha_1 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$.

В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 21, а две горизонтальные трехфазных равновесий и одна критическая точка расслоения α -твердого раствора.

Изобара p_2 пересекает на p - T -диаграмме линии сублимации компонента А и плавления компонента В, критическую кривую 2-5, линию 2-1 трехфазного равновесия $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и линию 1-4 трехфазного равновесия $\alpha_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. На изобарном сечении при давлении p_2 (рис. 21, б) также две горизонтальные трехфазных равновесий, но в этих равновесиях принимают участие уже другие по сравнению с рис. 21, а фазы.

Изотерма T_1 пересекает на p - T -диаграмме линии сублимации компонента А и кипения компонента В, трехфазные линии 1-2 равновесия $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и 1-4 равновесия $\alpha_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. На изотермическом сечении при этой температуре две горизонтальные трехфазных равновесий. Изотерма T_2 пересекает на p - T -диаграмме одну линию трехфазного равновесия и на соответствующем изотермическом сечении имеется одна горизонталь (рис. 22, б).

Аналогична рассмотренной выше p - T -диаграмма состояния системы с областью расслоения жидких растворов, пересекающей линию трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ (рис. 14, м).

На схемах рис. 14, а-м приведены отдельные характерные элементы p - T -диаграмм состояния систем с расслоением растворов; p - T -диаграммы состояния реальных систем могут быть значительно сложнее и состоять из набора таких элементов.

Системы с упорядоченными растворами

В этом разделе неупорядоченный раствор обозначим α -фазой, упорядоченный твердый раствор β -фазой. Если процесс упорядочения происходит как фазовый переход 1-го рода, то p - T - x -диаграмма состояния одного из вариантов такого перехода может быть представлена схемой рис. 23.

В верхней части p - T - x -пространства на рис. 23 существует α -фаза, в нижней - газ; β -фаза заключена в области, ограниченной поверхностями 3-5-7, 3-7-8, 5-7-8 и 3-5-8. Переход $\alpha \rightleftharpoons \beta$ осуществляется либо без изменения состава по критической одновариантной кривой 7-8, либо с изменением состава. Одна из двухфазных областей $\alpha + \beta$ ограничена поверхностями 2-3-7, 2-7-8, 3-7-8, 2-3-8, другая - поверхностями 5-6-7, 5-7-8, 6-7-8, 6-6-8.

В системе две поверхности трехфазных равновесий. На каждой из них осуществляется равновесие газа, α - и β -фаз. Различие в этих равновесиях заключается в том, что в одном из них все фазы богаче компонентом А, чем в другом.

Ближе к компоненту А располагается поверхность трехфазного равновесия 1-3-8. Составам равновесного газа на этой поверхности отвечает линия 1-8, равновесной α -фазы - линия 2-8 и равновесной β -фазы - линия 3-8. Ближе к компоненту В располагается поверхность трехфазного равновесия 4-6-8. Составам равновесного газа на этой поверхности отвечает линия 4-8, равновесной α -фазы - линия 6-8 и равновесной β -фазы - линия 5-8. В точке 8 составы газа, β -фазы и двух α -фаз равны.

Проекция линий одновариантного равновесия p - T - x -диаграммы рис. 23 на плоскость p - T показана на рис. 24. На этой проекции добавлены тройные точки чистых компонентов и линия 5-6 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$. Поверхности трехфазных равновесий 1-3-8 и 4-6-8 рис. 23 проектируются в линии 1-3 и 1-2. Одновариантная критическая кривая 7-8 рис. 23 занимает положение 1-4 на рис. 24.

Изобарные сечения рассматриваемой системы при давлении p_1 и p_2 показаны на рис. 25. Изобара p_1 пересекает на p - T -диаграмме только одну линию 5-6 трех-

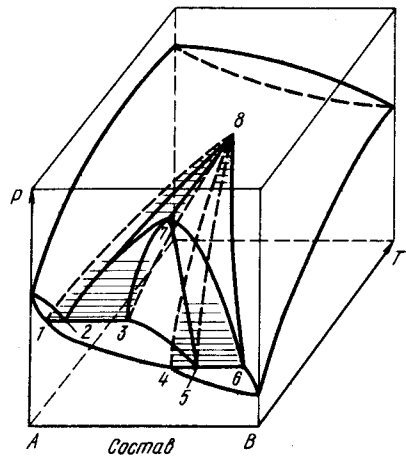


Рис. 23. $p - T - x$ -диаграмма состояния системы с упорядоченным твердым раствором

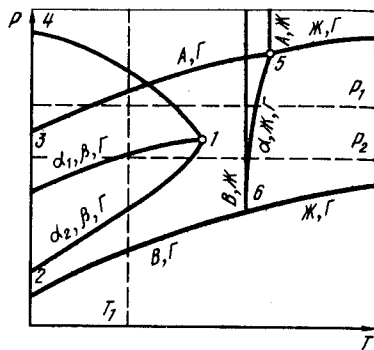


Рис. 24. $p - T$ -диаграмма состояния системы с упорядоченным твердым раствором

фазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Поэтому на рис. 25, а одна горизонталь трехфазного равновесия. Образование упорядоченного твердого раствора начинается при температуре, соответствующей точке пересечения изобары p_1 критической кривой 1 - 4 на рис. 24. Выше этой температуры существует неупорядоченный α -твердый раствор.

Изобара p_2 пересекает на $p - T$ -диаграмме рис. 24 три линии трехфазных равновесий: 1 - 3 ($\alpha_1 \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Г$), 1 - 2 ($\alpha_2 \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Г$) и 5 - 6 ($\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$). На изобарном сечении при давлении p_2 (рис. 25, б) области существования α_1 - и α_2 -твердых растворов разобщены областью β -фазы. По мере повышения температуры α_1 -, β - и α_2 -фазы разлагаются с выделением газа.

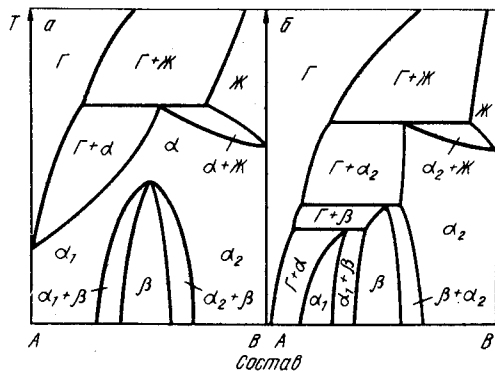


Рис. 25. Изобарные сечения $p - T$ -диаграммы состояния рис. 24 при давлении p_1 (а) и p_2 (б)

Передняя плоскость $p - T - x$ -диаграммы состояния рис. 23 представляет собой изотермическое сечение при температуре T_1 (см. рис. 24). На этом сечении две горизонталь трехфазных равновесий. Область существования β -фазы замкнута. При высоких давлениях она переходит в α -фазу, а при низких разлагается на α_1 - или α_2 -фазы с выделением газа.

На рис. 23 представлена диаграмма состояния системы, область упорядоченных растворов которой пересекает поверхность твердый раствор - газ. Возможны также варианты, когда область упорядоченных растворов пересекает поверхность твердый раствор - жидкость, поверхность трехфазного равновесия твердый раствор - жидкость - газ или является замкнутой внутри области твердого раствора.

3. СИСТЕМЫ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

В системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии расположение фазовых областей определяется характером взаимодействия твердых фаз с жидкостью и газом.

Рассмотрим один из вариантов $p - T - x$ -диаграммы состояния системы с эвтектикой и неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии (рис. 26)*. На этой диаграмме однофазная область α -твердого раствора на основе компонента А ограничена поверхностями 12 - 13 - 1 - 9, 13 - 15 - 17 - 1 и 1 - 9 - 8 - 17, однофазная область β -твердого раствора на основе компонента В - поверхностями 11 - 14 - 4 - 5, 14 - 16 - 18 - 4 и 4 - 18 - 6 - 5, однофазная область жидкости - поверхностями 3 - 5 - 6 - 7, 3 - 7 - 8 - 9 и 5 - 3 - 19 - 20, однофазная область газа - поверхностями 12 - 10 - 2 - 9, 10 - 11 - 5 - 2 и 5 - 2 - 9 - 12 - 20.

Четырехфазное равновесие осуществляется на изобаре - изотерме 1 - 2 - 3 - 4. Составам равновесного α -твердого раствора отвечает точка 1, газа - точка 2, жидкости - точка 3 и β -твердого раствора - точка 4. Изобара - изотерма 1 - 2 - 3 - 4 является линией пересечения четырех поверхностей трехфазных равновесий.

Трехфазному равновесию α - и β -твердых растворов с газом соответствует поверхность 1 - 4 - 14 - 13. На этой поверхности состав равновесного α -твердого раствора определяется линией 1 - 13, состав газа - линией 2 - 10 и состав β -твердого раствора - линией 4 - 14.

Трехфазному равновесию α -твердого раствора с жидкостью и газом соответствует поверхность 1 - 3 - 9. На этой поверхности состав равновесного α -твердого раствора определяется линией 2 - 9, состав газа - линией 16 - 9 и состав жидкости - линией 3 - 9.

Трехфазное равновесие β -твердого раствора, жидкости и газа осуществляется по поверхности 2 - 4 - 5. Составам равновесной жидкости отвечает линия 3 - 5, β -твердого раствора - линия 4 - 5 и газа - линия 2 - 5.

Трехфазное равновесие α - и β -твердых растворов с жидкостью осуществляется по поверхности 1 - 4 - 18 - 17. На этой поверхности состав равновесного α -твердого раствора определяется линией 1 - 17, β -твердого раствора - линией 4 - 18 и жидкости - линией 3 - 7.

На рис. 27 показана $p - T$ -диаграмма рассматриваемой системы. На этой диаграмме, кроме линий, относящихся к чистым компонентам, имеются четыре линии одновариантных трехфазных равновесий, сходящихся в точке 1 безвариантного четырехфазного равновесия. Точка 1 представляет проекцию проекцию линии 1 - 2 - 3 - 4

* $p - T$ -диаграммы этого типа часто называют диаграммами Розебома, впервые их описавшего [6].

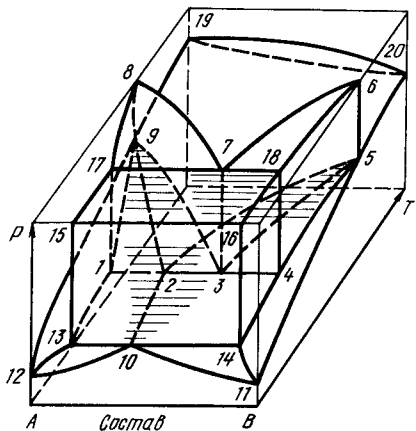


Рис. 26. p – T – x -диаграмма состояния системы с эвтектикой и неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии

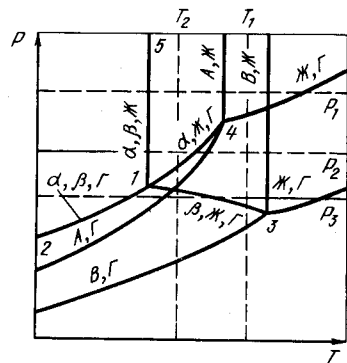


Рис. 27. p – T -диаграмма состояния системы с эвтектикой и неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии

диаграммы на рис. 26. Линия 1 – 2 является проекцией на плоскость p – T -поверхности трехфазного равновесия α - и β -твердых растворов с газом (поверхность 1 – 4 – 14 – 13 на рис. 26). Эта линия с понижением давления, как правило, отклоняется в сторону низких температур. Положение линии 1 – 5 (проекция поверхности 1 – 4 – 18 – 17 на рис. 26) равновесия α - и β -твердых растворов с жидкостью, как и любого равновесия конденсированных фаз, слабо зависит от давления; эта линия практически вертикальна. Линии 1 – 4 и 1 – 3 равновесий жидкости и газа с α - и β -твердыми растворами являются проекциями поверхностей 1 – 3 – 9 и 2 – 4 – 5 рис. 26 соответственно. Обе линии выходят из тройных точек чистых компонентов и, как правило, с понижением температуры одна из них направлена в сторону более низких, а другая – в сторону более высоких значений давления. Нетрудно убедиться, что каждая из четырех существующих в системе фаз по три раза участвует в трехфазных равновесиях.

Изобарные и изотермические сечения p – T -диаграммы рис. 27 представлены на рис. 28 и 29.

Изобара p_1 пересекает на p – T -диаграмме (рис. 27), кроме линий, принадлежащих чистым компонентам, только одну линию 1 – 5 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж$. Точка пересечения определяет положение эвтектической горизонтали на рис. 28, а. Так как изобара p_1 пересекает не только линию плавления компонента А, но и линию его кипения, то на рис. 28, а присутствуют равновесия с участием газа.

Изобара p_2 пересекает уже две линии трехфазных равновесий: сначала линию 1 – 5 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж$, затем при более высокой температуре – линию 1 – 4 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 28, б две горизонтали трехфазных равновесий.

Изобара p_3 также пересекает на p – T -диаграмме две линии трехфазных равновесий и на изобарном сечении рис. 28, в две горизонтали безвариантных равновесий.

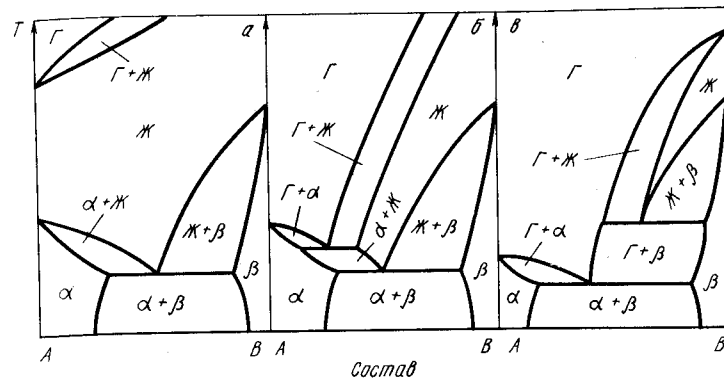


Рис. 28. Изобарные сечения p – T -диаграммы рис. 27 при давлении p_1 (а), p_2 (б) и p_3 (в)

Однако в этих равновесиях принимают участие уже другие фазы. При низкой температуре α - и β -твердые растворы находятся в равновесии не с жидкостью, а с газом, а при высокой температуре жидкость и газ находятся в равновесии не с α -, а с β -твердым раствором.

Изотерма T_1 пересекает на p – T -диаграмме одну линию 1 – 3 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ – на изотермическом сечении рис. 29, а одна горизонталь безвариантной реакции. Изотерма T_2 пересекает на p – T -диаграмме две линии трехфазных равновесий – на изотермическом сечении рис. 29, б две горизонтали безвариантных реакций.

На последнем сечении обращает на себя внимание ряд характерных особенностей, вызванных эвтектическим характером взаимодействия твердых растворов с газом. В определенном интервале давлений ниже горизонтали трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ смесь жидкости и α -твердого раствора становится менее устойчивой, чем каждая из конденсированных фаз в отдельности, т.е. при смешении определенных количеств α -твердого раствора и жидкости смесь превращается в пар. Это явление аналогично расплавлению эвтектики.

Компонент В менее летуч, чем компонент А. Однако увеличение содержания компонента В в α -твердом растворе приводит не к уменьшению, а к увеличению давления. Изображенная на рис. 27 p – T -диаграмма состояния эвтектической сис-

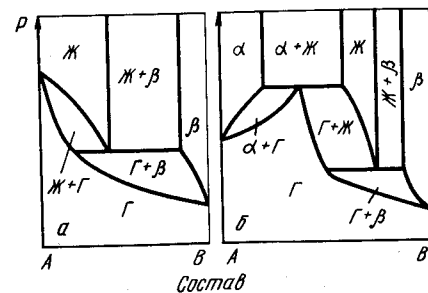


Рис. 29. Изотермические сечения p – T -диаграммы рис. 27 при температуре T_1 (а) и T_2 (б)

темы не является единственным возможным вариантом. В зависимости от природы взаимодействия составляющих систему компонентов взаимное положение линий двух- и трехфазного равновесия может изменяться. В качестве примера на рис. 30 приведена $p - T$ -диаграмма, линия трехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ которой имеет максимум и две ниспадающие ветви – к точке четырехфазного равновесия и к точке тройного равновесия компонента В.

Представляет интерес изобарное сечение этой диаграммы, отмеченное пунктиром на рис. 30. Изобара p_1 , соответствующая этому давлению, пересекает линию трехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ в двух точках, в результате чего на изобарном сечении (рис. 31) это равновесие появляется дважды. Поэтому богатые компонентом В сплавы (например, сплав состава x) будут дважды плавиться и дважды кипеть. При низких температурах плавление произойдет по реакции $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \text{Ж}$. По мере повышения температуры будет достигнуто равновесие $\beta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, при котором жидкость испарится. При еще более высокой температуре система, состоящая из β -фазы и газа, вновь образует жидкость по реакции $\beta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и, наконец, при дальнейшем увеличении температуры и эта жидкость превращается в пар. Порядок чередования фазовых превращений, аналогичный описанному, можно ожидать у некоторых систем металл – газ. Действительно, если А – газ, а В – металл, то высокотемпературная однофазная область жидкости (рис. 31) соответствует расплавленному металлу с растворенным в нем газом. Низкотемпературная область жидкости (появляется только при очень низких температурах) по составу приближается к чистому компоненту А. Если металл, содержащий растворенный газ, охлаждать, то он затвердеет с выделением газа. При дальнейшем понижении температуры до очень низких значений вновь произойдет плавление, являющееся результатом сжатия газа.

Пространственная диаграмма состояния системы перитектического типа показана на рис. 32. Однофазная область α -твердого раствора на основе компонента А ограничена поверхностями 8 – 10 – 3 – 9, 10 – 11 – 12 – 3, 3 – 12 – 13 – 9, однофазная область β -твердого раствора на основе компонента В – поверхностями 4 – 14 – 15 – 16, 4 – 14 – 6 – 7, 7 – 4 – 16 – 17, однофазная область жидкости – поверхностями 1 – 5 – 8 – 9, 1 – 5 – 6 – 7, 7 – 19 – 20 – 9, однофазная область газа – поверхностями 2 – 18 – 13 – 9, 2 – 18 – 17 – 7, 7 – 19 – 20 – 9.

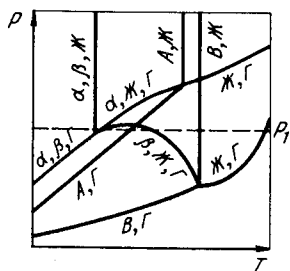


Рис. 30. $p - T$ -диаграмма состояния системы эвтектического типа с максимумом на кривой трехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$

Рис. 31. Изобарное сечение $p - T$ -диаграммы рис. 30 при давлении p_1

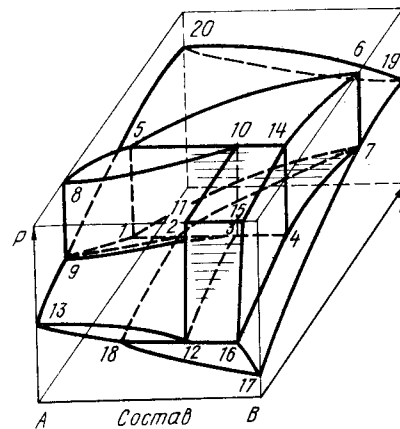
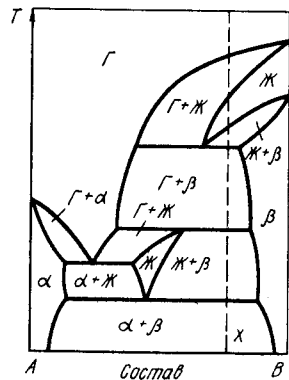


Рис. 32. $p - T - x$ -диаграмма состояния с перитектикой и неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии

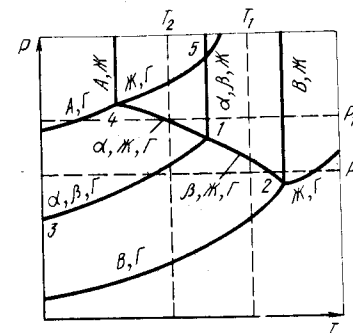


Рис. 33. $p - T$ -диаграмма состояния системы с перитектикой и неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии

Четырехфазное равновесие осуществляется на изобаре – изотерме 1 – 2 – 3 – 4. Составам равновесной жидкости отвечает точка 1, равновесного газа – точка 2, равновесного α -твердого раствора – точка 3 и равновесного β -твердого раствора – точка 4.

Линия четырехфазного равновесия 1 – 2 – 3 – 4 является местом пересечения четырех поверхностей трехфазного равновесия. На поверхности 1 – 3 – 9 осуществляется равновесие газа, жидкости и α -твердого раствора. Составам равновесного газа отвечает линия 2 – 9, жидкости – линия 1 – 9, α -твердого раствора – линия 3 – 9. На поверхности 1 – 7 – 4 находятся в равновесии β -твердый раствор, жидкость и газ. Линия 1 – 7 на этой поверхности обозначает состав равновесной жидкости, линия 2 – 7 – состав равновесного газа и линия 4 – 7 – состав равновесного β -твердого

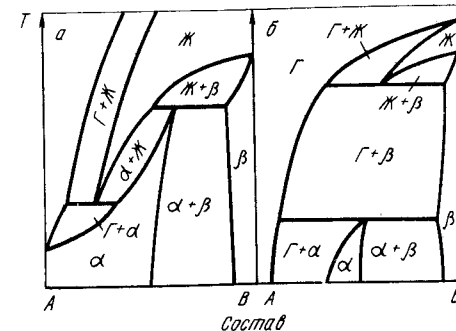


Рис. 34. Изобарные сечения $p - T$ -диаграммы рис. 33 при давлении p_1 (а) и p_2 (б)

раствора. На поверхности 2 - 4 - 16 - 18 осуществляется трехфазное равновесие газа с α - и β -твердыми растворами. Составы равновесного газа обозначены линией 2 - 18, α -твердого раствора - линией 3 - 12, β -твердого раствора - линией 4 - 16. Равновесие жидкости с α - и β -твердыми растворами осуществляется по поверхности 1 - 4 - 14 - 5. Составом равновесной жидкости отвечает линия 1 - 5, равновесного α -раствора - линия 3 - 10 и равновесного β -раствора - линия 4 - 14.

На рис. 33 показана p - T -диаграмма состояния системы перитектического типа. Линия четырехфазного равновесия 1 - 2 - 3 - 4 (рис. 32) проектируется на рис. 33 в точку 1 четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. В этой точке пересекаются четыре линии трехфазных равновесий: линия 1 - 2 равновесия $\beta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, линия 1 - 3 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Г$, линия 1 - 4 равновесия $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ и линия 1 - 5 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж$.

Некоторые изобарные и изотермические сечения p - T -диаграммы рис. 33 представлены на рис. 34 и 35.

Изобара p_1 пересекает на рис. 33 по мере увеличения температуры линию сублимации компонента А, линии 1 - 4 и 1 - 5 трехфазных равновесий $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Г$ и $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ и линию плавления компонента В. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 34, а две точки превращения чистых компонентов и две горизонтали безвариантных реакций.

Изобара p_2 пересекает на p - T -диаграмме линии 1 - 3 и 1 - 2 трехфазных равновесий $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Г$ и $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, линии плавления и сублимации компонента В. На изобарном сечении рис. 34, б тоже две горизонтали безвариантных равновесий, но в этих равновесиях участвуют иные комбинации фаз по сравнению с рис. 34, а.

Изотермическое сечение при температуре T_1 пересекает на p - T -диаграмме линию сублимации компонента В и линию 1 - 2 трехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. На изотермическом сечении рис. 35, а всего одна горизонталь безвариантной реакции. На изотермическом сечении рис. 35, б уже две горизонтали безвариантных реакций, так как изотерма T_2 пересекает две линии 1 - 4 и 1 - 3 трехфазных реакций $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ и $\beta \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Г$.

На рис. 26 и 32 приведены пространственные диаграммы состояния с ограниченной растворимостью в твердом состоянии для двух основных типов взаимодействия твердых и жидких растворов - эвтектического и перитектического. Полная характеристика системы определяется не только взаимодействием твердых растворов с жидкостью, но и их взаимодействием с газом. В первой из рассмотренных выше систем твердые растворы взаимодействовали с газом по реакции эвтектического, а во второй - по реакции перитектического типа. Возможны системы и с другим сочетанием взаимодействий твердых растворов с жидкостью и газом.

Для определения характера взаимодействия твердых растворов с жидкостью и газом не обязательно строить изобарные и изотермические сечения. Характер

взаимодействия полностью определяется положением точки четырехфазного равновесия на p - T -диаграммах. В простейших случаях при отсутствии промежуточных фаз и экстремумов на кривых конденсации и испарения твердых и жидких растворов температура четырехфазного равновесия не должна превышать температуру плавления наиболее тугоплавкого компонента, а давление, при котором имеет место четырехфазное равновесие, должно быть выше равновесного давления над наиболее труднотлетучим компонентом. Если наиболее легкоплавкий компонент является и наиболее легколетучим, что чаще всего наблюдается в реальных системах, то точка четырехфазного равновесия может находиться правее или левее тройной точки легкоплавкого компонента, выше или ниже кривой его испарения.

Таким образом, имеются четыре варианта положения точки четырехфазного равновесия на p - T -диаграммах состояния систем с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Связанные с ними четыре основных варианта сочетания различных видов взаимодействия твердых растворов с жидкостью и газом приведены ниже.

$T_{ч.р}$	$P_{ч.р}$	Твердый раствор - жидкость	Твердый раствор - газ
$T_{ч.р} < T_{пл.В}$	$P_{ч.р} < P_B$	Эвтектика	Эвтектика
$T_{ч.р} < T_{пл.В}$	$P_{ч.р} > P_B$	"	Перитектика
$T_{ч.р} > T_{пл.В}$	$P_{ч.р} < P_B$	Перитектика	"
$T_{ч.р} > T_{пл.В}$	$P_{ч.р} > P_B$	"	Эвтектика

Эти варианты иллюстрирует рис. 36, на котором наряду со схемами p - T -диаграмм состояния приведены их изобарные и изотермические сечения в условиях, когда изобарные сечения не пересекают на p - T -диаграммах линий трехфазного равновесия с участием газа, а изотермические сечения не пересекают линий трехфазного равновесия с участием жидкости.

Определенная информация о характере взаимодействия твердых растворов с жидкостью и газом заложена в составе фаз, участвующих в четырехфазном равновесии. Порядок расположения фаз на горизонтали четырехфазного равновесия определяет взаимное расположение фазовых поверхностей на p - T - x -диаграммах и фазовых полей на их изобарных и изотермических сечениях. На рис. 26 показана пространственная диаграмма со следующим порядком расположения фаз на горизонтали четырехфазного равновесия: $\alpha \rightleftharpoons Г \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \beta$. При таком порядке, а также при порядке $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г \rightleftharpoons \beta$ фазы α и β образуют и с жидкостью, и с газом равновесия эвтектического типа. При других порядках расположения фаз на горизонтали четырехфазного равновесия, например $Ж \rightleftharpoons Г \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \beta$ (см. рис. 32), $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Г$, $Ж \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Г \rightleftharpoons \beta$, $Г \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \beta$ и т.д., возникают всевозможные варианты равновесия перитектического типа и с жидкостью, и с газом, а также комбинации перитектического равновесия α и β с жидкостью, эвтектического равновесия с газом и наоборот.

Примеры схем равновесия твердых растворов с жидкостью и газом при различном положении фаз на горизонтали четырехфазного равновесия показаны на рис. 37. На этих диаграммах вверх от горизонтали четырехфазного равновесия расположено изобарное сечение пространственной диаграммы, вниз - изотермическое. Для построения этих схем вверх от горизонтали четырехфазного равновесия восстанавливают перпендикуляры в точках твердых фаз и жидкости, а вниз - в точках твердых фаз и газа. Затем и на изобарном, и на изотермическом сечениях проводят горизонтали трехфазного равновесия, точки положения равновесных фаз, на которых единственно возможным способом соединяют кривыми с точками плавления (на изобарном) и сублимации (на изотермическом) сечениях компонентов А и В. Как видно из рис. 37, а и б, при расположении фаз на горизонтали четырехфазного равновесия в порядке $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Г$ или $Г \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \beta$ фазы α и β образуют с жид-

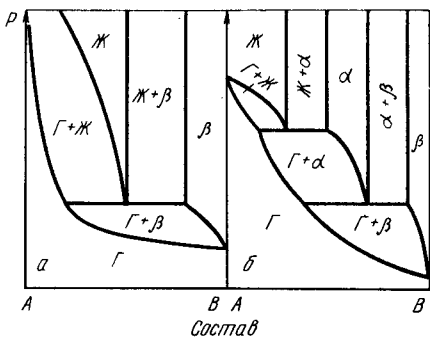


Рис. 35. Изотермические сечения p - T -диаграммы рис. 33 при температуре T_1 (а) и T_2 (б)

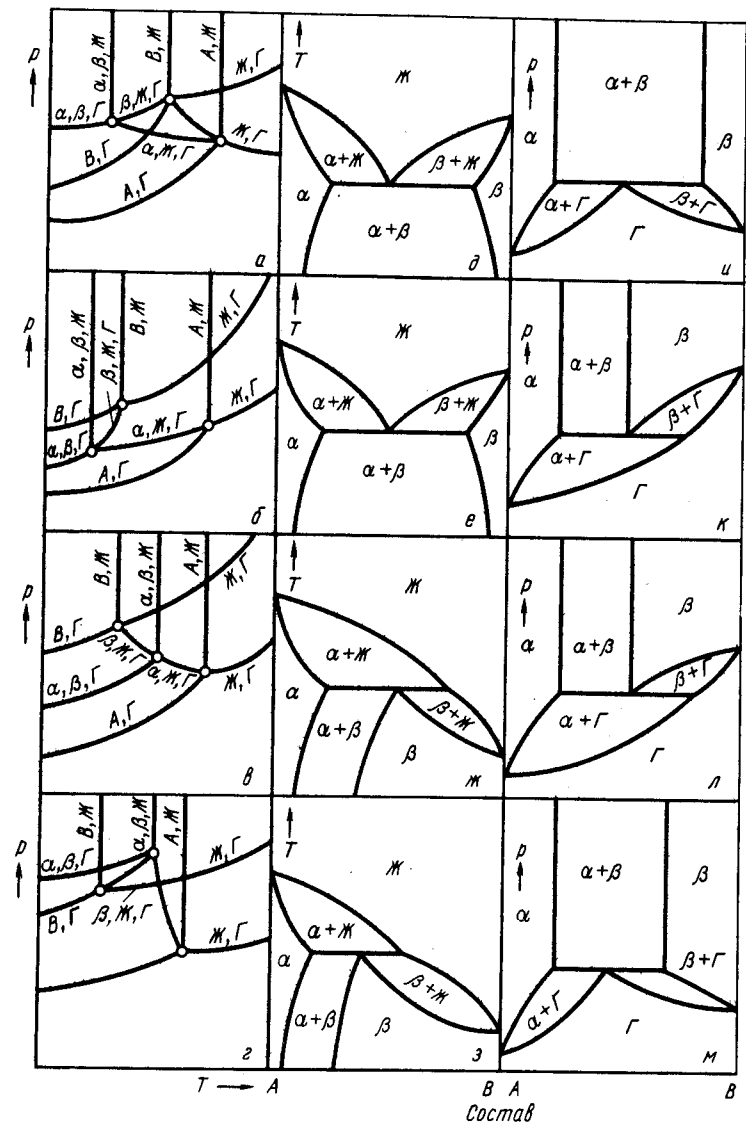


Рис. 36. Схемы четырех основных видов p – T -диаграмм состояния систем с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (а – г), их изобарных (δ – з) и изотермических (и – м) сечений

костью эвтектику, а с газом – перитектику; при расположении $Ж \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \Gamma \rightleftharpoons \beta$ (рис. 37, в) изобарное сечение имеет перитектический вид, а изотермическое – эвтектический; при расположении $Ж \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ (рис. 37, з) оба сечения имеют перитектический характер.

До сих пор рассматривалась связь характера взаимодействия твердых растворов с жидкостью и газом со строением p – T -диаграмм состояния при условии, что взаимное расположение линий трех- и двухфазного равновесия, имеющее место вблизи точки четырехфазного равновесия, остается неизменным, т.е. с изменением температуры и давления эти кривые не пересекаются. На самом деле такое пересечение может происходить, что приводит к смене характера взаимодействия, например с эвтектического на перитектический, или наоборот. Изменение характера взаимодействия может происходить как у твердых растворов с жидкостью, так и у твердых растворов с газом.

На рис. 38 показана p – T -диаграмма состояния системы, взаимодействие твердых растворов которой с жидкостью и газом вблизи точки четырехфазного равновесия может быть охарактеризовано как перитектика – перитектика (ср. с рис. 36, в, ж, л). Такой характер взаимодействия сохраняется в системе при температурах выше точки 1 и давлениях ниже точки 2. В этих точках происходит пересечение линий трехфазного равновесия с линиями двухфазного равновесия компонента В: в точке 1 линия трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж$ пересекает кривую плавления компонента В; в точке 2 линия трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ пересекает кривую сублимации компонента В. При отсутствии экстремумов на кривых плавления и сублимации такое пересечение означает смену порядка чередования фаз на изобарах – изотермах трехфазных равновесий. При температурах ниже точки 1 взаимодействие твердых растворов с жидкостью носит эвтектический характер и состав жидкости является промежуточным между составами, равновесными с нею α - и β -твердыми растворами. При температурах выше точки 1 взаимодействие твердых растворов с жидкостью носит перитектический характер и жидкость содержит боль-

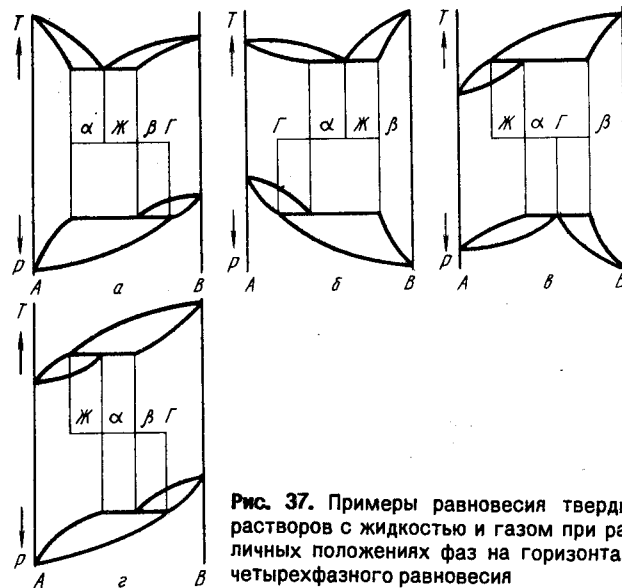


Рис. 37. Примеры равновесия твердых растворов с жидкостью и газом при различных положениях фаз на горизонтали четырехфазного равновесия

компонентов в твердом и жидком состояниях, представляют определенный интерес и часто встречаются. Пример p – T -диаграммы состояния таких систем представлен на рис. 40. В этой системе α - и β -твердые растворы образуют с жидкостью равновесие эвтектического, а с газом – перитектического типа. Так как растворимость в жидком состоянии ограничена, то в системе существуют две жидкости. Пусть $Ж_2$ – жидкий раствор на основе компонента А, а $Ж_1$ – жидкий раствор на основе компонента В. В силу того, что существуют две жидкости, должны существовать поверхности трехфазного равновесия этих жидкостей с твердым раствором и с газом. Проекция этих поверхностей на плоскость p – T обозначены на рис. 40 линиями 1 – 3 и 1 – 2.

Линии трехфазного равновесия с участием обеих жидкостей пересекаются в точке четырехфазного равновесия. В трехфазных равновесиях, кроме двух жидкостей, принимают участие твердая фаза и газ. Поэтому точка четырехфазного равновесия должна находиться на одной из линий трехфазного равновесия, содержащих твердую фазу и газ. В рассматриваемой системе она находится на линии трехфазного равновесия, содержащей β -фазу и газ.

Таким образом, в точке 1 осуществляется четырехфазное равновесие $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки, кроме уже названных линий 1 – 3 ($Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \beta$) и 1 – 2 ($Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$), выходят еще две линии: 1 – 6 трехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$ и 1 – 4 трехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Участок p – T -диаграммы состояния вблизи точки 1 четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и выходящих из нее линий трехфазного равновесия 4 – 1 ($\beta \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 4 – 5 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$), 4 – 8 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж_2$) и 4 – 7 ($\alpha \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$) аналогичен участку диаграммы рис. 44, б.

Изобарные сечения p – T -диаграммы рис. 40 при давлении p_1 и p_2 показаны на рис. 41.

Изобара p_1 пересекает на p – T -диаграмме по мере увеличения температуры последовательно линии 12 – 7, 4 – 8, 4 – 7, 1 – 3, 6 – 10 и 6 – 14, три из которых соответствуют двух- и четыре – трехфазному равновесию. На изобарном сечении рис. 41, а находятся области существования пяти фаз: α , β , $Ж_1$, $Ж_2$, Γ , причем область существования $Ж_2$ замкнута. На изобарном сечении четыре горизонтали трехфазных равновесий. При низкой температуре в равновесии эвтектического типа находятся три конденсированные фазы: α , β и $Ж_2$. При более высокой температуре, определяемой точкой пересечения изобары p_1 с линией 4 – 7 на p – T -диаграмме, α -фаза разлагается на газ и $Ж_2$. При еще более высокой температуре (точка пересечения изобары p_1 с линией 1 – 3 на p – T -диаграмме) в равновесии находятся $Ж_1$, $Ж_2$ и β . И, наконец, при температуре, соответствующей точке пересечения изобары p_1 с линией 1 – 2 на p – T -диаграмме, $Ж_2$ разлагается на $Ж_1$ и газ.

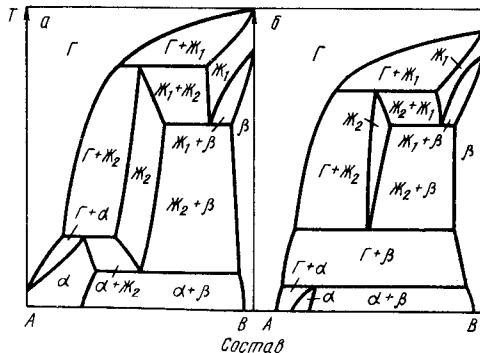


Рис. 41. Изобарные сечения p – T -диаграммы рис. 40 при давлении p_1 (а) и p_2 (б)

Изобара p_2 пересекает на p – T -диаграмме рис. 40 шесть линий: 5 – 4, 4 – 1, 1 – 3, 1 – 2, 6 – 10, 6 – 14, две из которых соответствуют двух- и четыре трехфазному равновесию. На изобарном сечении рис. 41, б также пять однофазных областей: α , β , $Ж_1$, $Ж_2$, Γ .

В двух трехфазных равновесиях при низких температурах принимают участие иные фазы по сравнению с фазами диаграммы на рис. 41, а. При температуре, соответствующей точке пересечения изобары p_2 линии 5 – 4 на p – T -диаграмме, α -фаза разлагается на β -фазу и газ. При температуре, определяемой точкой пересечения изобары p_2 линии 4 – 1 на p – T -диаграмме, из газа и β -фазы образуется $Ж_2$. Следующая по мере повышения температуры горизонталь трехфазного равновесия соответствует равновесию трех конденсированных фаз. Поэтому температура этого равновесия и составы равновесных фаз такие же, как и на рис. 41, а. При еще более высокой температуре имеет место равновесие $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Такое равновесие существует и на изобарном сечении рис. 41, а. Однако в связи с тем, что в этом равновесии принимает участие газ, температуры равновесия и составы равновесных фаз на изобарных сечениях при давлениях p_1 и p_2 различны.

Изотерма T_1 пересекает на p – T -диаграмме рис. 40 кривые 7 – 11, 1 – 2, 1 – 6 и 6 – 13, две из которых обозначают трехфазные равновесия. На изотермическом сечении рис. 42, а при давлении, соответствующем пересечению изотермы T_1 с линией 1 – 2 на p – T -диаграмме, осуществляется трехфазное равновесие $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$, а при давлении, соответствующем пересечению изотермы T_1 с линией 1 – 6, – трехфазное равновесие $\beta \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$.

Изотерма T_2 пересекает на p – T -диаграмме рис. 40 линии 12 – 7, 4 – 7, 4 – 1 и 6 – 13, две из которых также относятся к трехфазным равновесиям. Но эти равновесия отличаются от трехфазных равновесий диаграммы рис. 42, а набором участвующих в них фаз. На изотермическом сечении рис. 42, б при давлении, соответствующем точке пересечения изотермы T_2 с линией 4 – 7 на p – T -диаграмме, α -фаза разлагается на $Ж_2$ и газ; при давлении, соответствующем точке пересечения изотермы с линией 4 – 1, $Ж_2$ разлагается на β -фазу и газ.

Как следует из диаграммы рис. 41 и 42, даже при отсутствии в системах промежуточных фаз и аллотропических превращений компонентов фазовые равновесия могут приобретать сложный характер.

Рассмотренные схемы p – T -х- и p – T -диаграмм состояния систем с ограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях не исчерпывают всех возможных вариантов взаимодействия в этих системах, а дают представ-

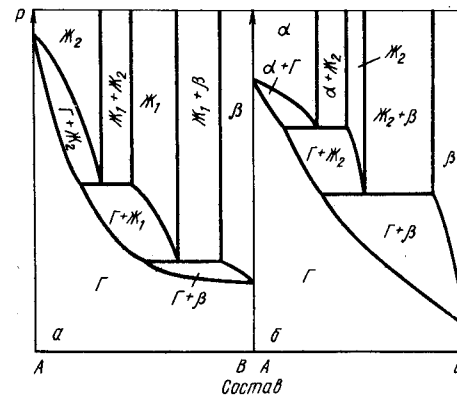


Рис. 42. Изотермические сечения p – T -диаграммы рис. 40 при температуре T_1 (а) и T_2 (б)

ление об изображении отдельных элементов этих диаграмм и их простейших комбинаций. В реальных системах комбинации этих элементов могут быть достаточно сложными. В частности, трехфазные равновесия могут сочетаться с экстремальным поведением ограниченных растворов в процессах плавления, сублимации и кипения, с расслоением и упорядочением растворов.

На строение p - T -диаграмм состояния систем с ограниченной растворимостью в твердом и жидком состояниях наложены некоторые ограничения, вытекающие из общих положений геометрической термодинамики. На p - T -диаграммах этих систем (как и других систем, имеющих трехфазные равновесия) кривые трехфазных равновесий не могут располагаться при максимальных значениях температуры и минимальных значениях давлений, т.е. расположение линий двух- и трехфазного равновесия на p - T -диаграмме состояния должно быть таким, чтобы любое изобарное сечение по мере повышения температуры пересекало в последнюю очередь линию двухфазного равновесия (чистого компонента или конгруэнтного плавления, сублимации, кипения), а любое изотермическое сечение пересекало в последнюю очередь кривую двухфазного равновесия по мере понижения давления. Это правило становится очевидным при анализе строения изобарных и изотермических сечений, первые из которых не могут заканчиваться горизонталью трехфазного равновесия при высоких температурах, а последние – при низких давлениях в силу того, что по обе стороны от горизонтали расположены двухфазные поля.

4. СИСТЕМЫ С ПОЛИМОРФНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Полиморфные превращения компонентов приводят к увеличению общего числа фаз в системе, увеличению числа возможных вариантов фазового равновесия и усложнению строения p - T - x и p - T -диаграмм состояния.

Рассмотрим простейший случай, когда только один из двух компонентов имеет одно полиморфное превращение. Здесь и в дальнейшем примем следующие обозначения полиморфных модификаций компонента: α -низкотемпературная модификация А, γ -высокотемпературная модификация А, β -низкотемпературная модификация В, δ -высокотемпературная модификация В.

Допустим, что компонент А имеет две модификации (α и γ), а компонент В – одну, образующую непрерывные твердые растворы с низкотемпературной α -модификацией компонента А, p - T - x -диаграмма состояния такой системы показана на рис. 43. Область α -твердых растворов ограничена на диаграмме поверхностями

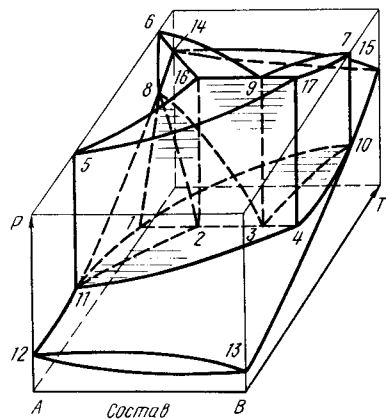


Рис. 43. p - T - x -диаграмма состояния системы с одним полиморфным превращением компонента А и непрерывными твердыми растворами компонента В в α -модификации компонента А

11-4-10-13-12, 5-17-4-11 и 17-7-10-4, область γ -твердого раствора – поверхностями 5-16-2-11, 16-2-8-6, 8-2-11, область жидкости – поверхностями 6-8-3-9, 3-9-7-10, 8-3-10-15-14, область газа – поверхностями 13-12-11-10, 11-1-10, 1-8-14-15-10.

Четырехфазное равновесие осуществляется на изобаре – изотерме 1-2-3-4, на которой точка 1 соответствует составу равновесного газа, точка 2 – составу равновесной γ -фазы, точка 3 – составу равновесной жидкости и точка 4 – составу равновесной α -фазы. Линия 1-2-3-4 является местом пересечения четырех поверхностей трехфазного равновесия. Поверхность 1-4-11 обозначает равновесие газа с α - и γ -фазами. На этой поверхности составу равновесного газа отвечает линия 1-11, составу равновесной γ -фазы – линия 2-11, а составу равновесной α -фазы – линия 4-11. На поверхности 1-4-10 осуществляется равновесие газа, жидкости и α -фазы. Составу первого отвечает линия 1-10, второй – линия 3-10 и третьей – линия 4-10. Поверхность 1-3-8 принадлежит равновесию газа, γ -фазы и жидкости. Состав газа, участвующего в этом равновесии, опреде-

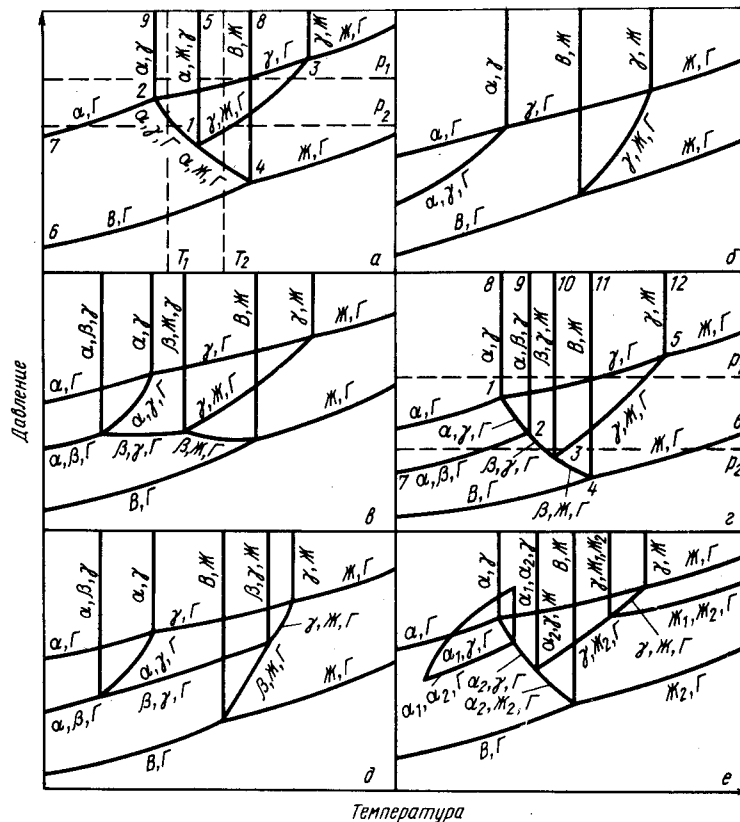


Рис. 44. p - T -диаграммы состояния систем с двумя полиморфными превращениями компонента А и одним превращением компонента В

ляется линией 1 – 8, γ -фазы – линией 2 – 8 и жидкости – линией 3 – 8. Наконец, равновесие γ - и α -фаз с жидкостью происходит на поверхности 2 – 4 – 17 – 16. На этой поверхности линия 2 – 16 относится к составу равновесной γ -фазы, линия 3 – 9 – к составу равновесной жидкости и линия 4 – 17 – к составу равновесной α -фазы.

На рис. 44, а показана p – T -диаграмма состояния рассматриваемой системы. Горизонталь четырехфазного равновесия проектируется в точку 1 четырехфазного равновесия. Из этой точки выходят четыре линии трехфазного равновесия, соответствующие четырем поверхностям трехфазного равновесия рис. 43. Это линии 1 – 2 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, 1 – 3 равновесия $\gamma \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, 1 – 4 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и 1 – 5 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \gamma$.

Изобарное сечение p – T -диаграммы состояния рис. 44, а, соответствующее верхней ординате, т.е. изобаре, которая пересекает только линии равновесия конденсированных фаз, наглядно представлено верхней плоскостью рис. 43. Это сечение является обычной диаграммой перитектического типа.

Изобарные сечения p – T -диаграммы рис. 44, а при давлениях p_1 и p_2 показаны на рис. 45.

Изобара p_1 пересекает на p – T -диаграмме линию 2 – 9 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, линию 1 – 5 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, линию 2 – 3 равновесия $\gamma \rightleftharpoons \Gamma$, линию 4 – 8 равновесия $\text{В} \rightleftharpoons \text{Ж}$ и линию 1 – 3 равновесия $\gamma \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \alpha$. На изобарном сечении при давлении p_1 (рис. 45, а) при температуре, соответствующей точке пересечения изобары p_1 с линией 1 – 5, расположена горизонталь равновесия трех конденсированных фаз $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \gamma$. При более высокой температуре (точка пересечения изобары p_1 с линией 1 – 3) γ -фаза разлагается на жидкость и газ.

Изобара p_2 пересекает на p – T -диаграмме линии 7 – 2 ($\alpha \rightleftharpoons \Gamma$), 1 – 2 ($\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$), 1 – 5 ($\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \gamma$), 1 – 3 ($\gamma \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 4 – 8 ($\text{В} \rightleftharpoons \text{Ж}$). На изобарном сечении при давлении p_2 (рис. 45, б) три горизонтали трехфазных равновесий. При низкой температуре γ -фаза образуется из газа и α -фазы, а при высокой разлагается на газ и жидкость. Область существования γ -фазы замкнута. Так как линия равновесия конденсированных фаз $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \gamma$ практически вертикальна, то изобара p_2 пересекает ее на диаграмме при той же температуре, что и изобара p_1 . Поэтому на обоих сечениях рис. 45 равновесие $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \gamma$ расположено при одной и той же температуре и составы фаз, участвующих в этом равновесии, одинаковы.

На рис. 46 показаны характерные изотермические сечения диаграммы рис. 44, а. На изотермическом сечении при температуре T_1 (рис. 46, а) две горизонтали трехфазных равновесий. При давлении, соответствующем пересечению изотермы T_1 с линией 1 – 3 p – T -диаграммы, γ -фаза разлагается на газ и жидкость. При более низком давлении (точка пересечения изотермы T_1 с кривой 1 – 4) жидкость разла-

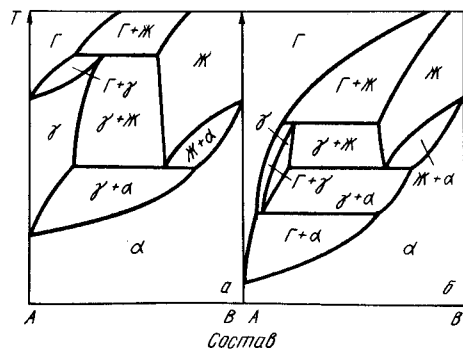
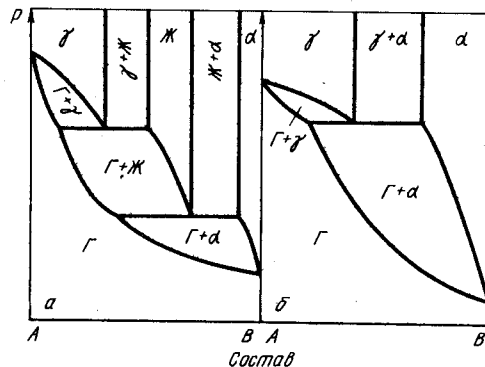


Рис. 45. Изобарные сечения p – T -диаграммы рис. 44, а при давлениях p_1 (а) и p_2 (б)

Рис. 46. Изотермические сечения p – T -диаграммы рис. 44, а при температуре T_1 (а) и T_2 (б)



гается на газ и α -фазу. На изотермическом сечении при температуре T_2 (рис. 46, б) одна горизонталь трехфазного равновесия. При давлении, указанном пересечением изотермы T_2 с линией 1 – 2 на p – T -диаграмме, γ -фаза разлагается на газ и α -фазу.

Если в системе, p – T -диаграмма состояния которой изображена на рис. 44, а, компонент В образует непрерывные твердые растворы с низкотемпературной модификацией компонента А, то в системе, p – T -диаграмма которой показана на рис. 44, б, компонент В образует непрерывные твердые растворы с высокотемпературной модификацией компонента А. p – T - x - и p – T -диаграммы такой системы при температурах выше $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращения аналогичны рассмотренным выше диаграммам систем с неограниченной растворимостью в твердом состоянии, а при температурах ниже этого превращения аналогичны участкам диаграмм систем с ограниченной растворимостью в твердом состоянии.

Компонент В может иметь ограниченную растворимость в обеих модификациях компонента А. В этом случае возникают многочисленные комбинации фазовых равновесий с участием газа, жидкости и трех твердых фаз. На рис. 44, в – д приведены примеры p – T -диаграмм состояния трех таких систем. Отличительными чертами системы рис. 44, в являются взаимодействие γ - и β -фаз с жидкостью и α -, β - и γ -фаз между собой; систем рис. 44, г – д – взаимодействие γ - и β -фаз с жидкостью и α -, β - и γ -фаз между собой.

Характерные изобарные сечения одной из этих систем приведены на рис. 47.

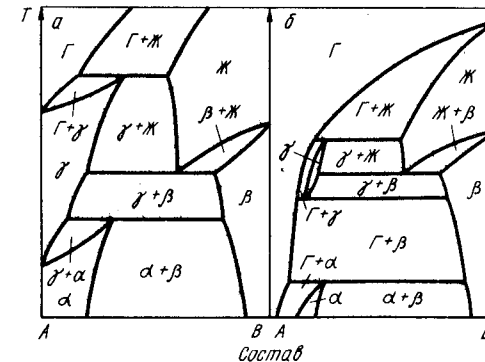


Рис. 47. Изобарные сечения p – T -диаграммы рис. 44, г при давлениях p_1 (а) и p_2 (б)

Изобара p_1 пересекает на p - T -диаграмме рис. 44, z линии 1-8 ($\alpha \rightleftharpoons \gamma$), 2-9 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$), 3-10 ($\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$), 4-11 ($\beta \rightleftharpoons \delta$), 1-5 ($\gamma \rightleftharpoons \Gamma$) и 3-5 ($\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$). На изобарном сечении рис. 47, a три горизонтали трехфазных равновесий. При низкой температуре происходит реакция разложения α -фазы на γ - и β -фазы, при более высокой температуре - эвтектическая реакция $\gamma \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \delta$ и при еще более высокой температуре - реакция разложения γ -фазы на жидкость и газ.

Изобара p_2 пересекает на p - T -диаграмме рис. 44, z линии 2-7 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$), 2-3 ($\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$), 3-10 ($\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$), 3-5 ($\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$), 4-11 ($\beta \rightleftharpoons \delta$), 4-6 ($\delta \rightleftharpoons \Gamma$). Из линии трехфазных равновесий только две (3-10 и 3-5) пересекают и изобару p_1 , и изобару p_2 . Поэтому на изобарном сечении рис. 47, b только две горизонтали при высоких температурах обозначают равновесие тех же фаз, что и на рис. 47, a . При этом равновесие $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$, как содержащее газ, при разных давлениях имеет место при разных температурах и объединяет фазы разного состава, а равновесие $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$, как не содержащее газ, при разных давлениях имеет место при одной и той же температуре и объединяет фазы одного и того же состава. Область γ -фазы на изобарном сечении при давлении p_2 замкнута и гораздо меньше γ -области на рис. 47, a . При температуре, соответствующей точке пересечения изобары p_2 с линией 2-3 на p - T -диаграмме, γ -фаза разлагается на β -фазу и газ. При еще более низкой температуре из газа и β -фазы образуется α -фаза.

Фазовые равновесия в системах с полиморфным превращением компонентов могут быть усложнены наличием расслоения твердых и жидких растворов. На рис. 44, e показан пример p - T -диаграммы такой системы. В качестве основы этой диаграммы взята p - T -диаграмма на рис. 44, a , т.е. система с неограниченной растворимостью компонента B в низкотемпературной модификации компонента A . В системе рис. 44, e происходит расслоение и твердых, и жидких растворов.

Две трехфазные линии с участием расслоившихся α_1 - и α_2 -твердых растворов могут пересекать на p - T -диаграмме любую из трех линий трехфазного равновесия, содержащих α -фазу (линии 1-2, 1-4 и 1-5 на рис. 44, a). Другими словами, точка четырехфазного равновесия может находиться на любой из линий равновесий $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, $\alpha \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$ или $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$. На рис. 44, e она находится на линии $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, разделяя ее на две линии трехфазных равновесий: $\alpha_1 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ и $\alpha_2 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$. В самой точке осуществляется четырехфазное равновесие $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$.

То же самое можно сказать о расслоении жидких растворов. Точка четырехфазного равновесия, в котором участвуют две жидкости, может располагаться на любой из линий трехфазного равновесия, содержащих жидкость (кривые 1-5, 1-3 и 1-4 на рис. 44, a). На рис. 44, e точка четырехфазного равновесия $J_1 \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ расположена на линии трехфазного равновесия $J \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$.

Все схемы p - T -диаграмм состояния на рис. 44 приведены для систем, взаимодействие твердых растворов с газом которых осуществляется по перитектическому типу (все линии трехфазного равновесия с участием газа расположены между кривыми испарения компонентов A и B). Это взаимодействие может быть эвтектического или смешанного эвтектического - перитектического типа, что приводит к еще большему числу возможных схем p - T -диаграмм состояния.

Естественно, что увеличение числа полиморфных превращений компонентов приводит к усложнению p - T -диаграмм состояния, их изобарных и изотермических сечений. На рис. 48 приведены схемы p - T -диаграмм состояния самых простых систем с одним полиморфным превращением у каждого из компонентов: системы с непрерывной взаимной растворимостью низко- и высокотемпературных модификаций компонентов A и B (рис. 48, a); системы с непрерывной растворимостью высокотемпературных модификаций с ограниченной растворимостью низкотемпературных модификаций компонентов A и B (рис. 48, b); системы с ограниченной растворимостью компонентов A и B во всех твердых фазах.

Рассмотрим характерные изобарные сечения p - T -диаграммы состояния последней системы. Изобара p_1 пересекает на p - T -диаграмме линии равновесия только

конденсированных фаз. Поэтому на изобарном сечении рис. 49, a нет области существования газа и двухфазных областей, одной из равновесных фаз которых является газ. Диаграмма состояния рис. 49, a представляет собой комбинацию эвтектики $\gamma \rightleftharpoons \delta$ при температуре, соответствующей точке пересечения изобары p_1

48, e ; перитектоида $\gamma \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \delta$ (точка пересечения изобары p_1 с линией 2-9) и эвтектоида $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ (точка пересечения изобары p_1 с линией 1-6). Изобара p_2 пересекает на p - T -диаграмме, кроме тех же трех линий трехфазного равновесия конденсированных фаз, еще две линии 1-4 и 3-5 трехфазных равновесий с участием газа. На изобарном сечении рис. 49, b горизонтали трехфазных равновесий остались на тех же местах, что и на сечении рис. 49, a . Два новых трехфазных равновесия характеризуют разложение γ -фазы на газ и жидкость (точка пересечения изобары p_2 с линией 3-5 на p - T -диаграмме рис. 48, e) и разложение α -фазы на газ и γ -фазу (точка пересечения изобары p_2 с линией 1-4).

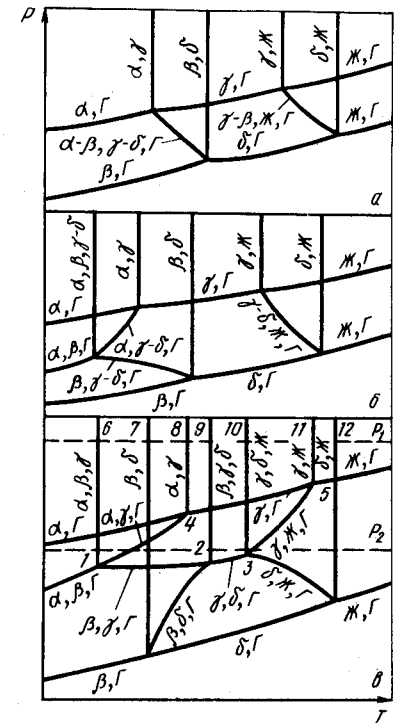


Рис. 48. p - T -диаграммы состояния систем с одним полиморфным превращением у каждого из компонентов

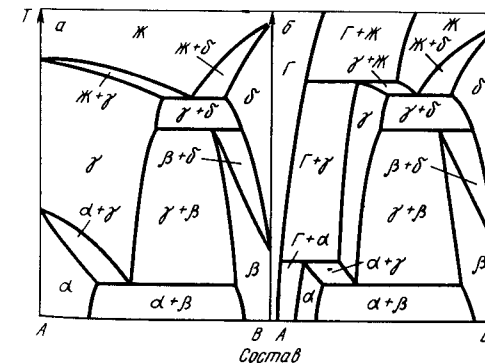


Рис. 49. Изобарные сечения p - T -диаграммы рис. 48, a при давлениях p_1 (а) и p_2 (б)

До сих пор были описаны системы при относительно невысоких давлениях, когда изменение последнего мало влияет на температуру полиморфных превращений и соответствующие линии на p - T -диаграммах практически вертикальны. При высоких давлениях в однокомпонентных системах линии равновесия различных модификаций могут сливаться, образуя замкнутые области существования какой-либо из полиморфных модификаций. Один из простейших вариантов p - T -диаграммы системы, в которой компонент A имеет α -модификацию и γ -модификацию, существующую в замкнутой области, компонент B имеет одну β -модификацию и растворимость

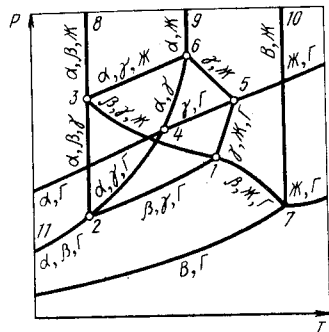


Рис. 50. p - T -диаграмма состояния системы, в которой область γ -модификации компонента A замкнута и растворимость компонентов во всех твердых фазах ограничена

компонентов во всех твердых фазах ограничена, показан на рис. 50. На этой диаграмме три точки четырехфазного равновесия: 1 ($\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), 2 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Г$) и 3 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Ж$). Расположение линии трехфазного равновесия вокруг точки 1 является обычным для систем с эвтектическим взаимодействием твердых фаз с жидкостью (за исключением вызванного высоким давлением наклонного положения линии 1-3 равновесия конденсированных фаз).

Кроме линии 1-3, из точки 1 выходят три линии трехфазного равновесия с участием газа: 1-5 ($\gamma \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), 1-7 ($\beta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$) и 1-2 ($\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Г$). Из точки четырехфазного равновесия 2, кроме линии 1-2, выходят линии 2-11 ($\beta \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Г$), 2-4 ($\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Г$) и 2-3 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$). Из точки четырехфазного равновесия 3, кроме уже упомянутых линий 1-3 и 2-3, выходят линии трехфазного равновесия 3-8 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж$) и 3-6 ($\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Ж$).

5. СИСТЕМЫ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМИ ФАЗАМИ

Термин "промежуточная фаза" будем применять для обозначения всех твердых фаз, которые образуются в интервале концентраций между двумя предельно насыщенными твердыми растворами на основе чистых компонентов и которые обладают кристаллической решеткой, отличной от решетки любой из полиморфных модификаций, составляющих систему элементов. Следует отметить, что одного первого признака (промежуточности состава) недостаточно для полного определения промежуточной фазы. Как было видно из рассмотренных выше примеров поведения систем с полиморфными компонентами, при изменении температуры и давления твердые растворы на основе одной из нескольких полиморфных модификаций могут обособляться и области их существования могут занимать промежуточное по концентрации положение между компонентами, что, конечно, нельзя рассматривать

как переход твердого раствора на основе одного из компонентов в промежуточную фазу.

Простейший случай среди систем с промежуточными фазами представляют системы с одной конгруэнтно плавящейся, сублимирующей и кипящей промежуточной фазой $A_x B_y$ (в общем случае x и y - переменные величины). Такая фаза в силу наложенных дополнительных связей, обусловленных конгруэнтностью в процессах плавления, сублимации и кипения, ведет себя как чистый компонент. Поэтому на p - T -диаграмме такая фаза имеет свою тройную точку и три линии двухфазного равновесия: $A_x B_y$ - жидкость, $A_x B_y$ - газ и жидкость - газ. В целом p - T -диаграмму системы с такой фазой можно рассматривать как составленную из двух простых систем A - $A_x B_y$ и $A_x B_y$ - B . На рис. 51 показана диаграмма такой системы для случая, когда между A и $A_x B_y$ (A) образуется перитектика, а между $A_x B_y$ (B) и B - эвтектика*.

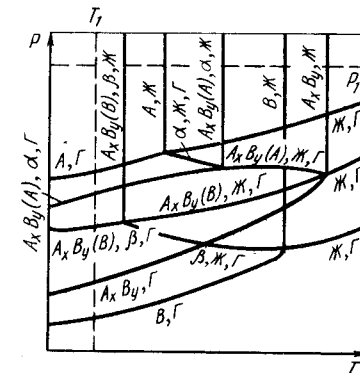


Рис. 51. p - T -диаграмма состояния системы с конгруэнтно плавящейся сублимирующей и кипящей промежуточной фазой $A_x B_y$

Изобарное сечение p - T -диаграммы рис. 51 при относительно высоком давлении p_1 , при котором все фазы системы находятся в конденсированном состоянии и изотермическое сечение при относительно низкой температуре T_1 , когда в равновесии не участвует жидкость, показаны на рис. 52. Как следует из рис. 51 и 52, по внешнему виду p - T -диаграммы состояния системы с промежуточной фазой также можно определить характер взаимодействия твердых фаз с жидкостью и газом, но для этого необходимо учитывать положение кривых трехфазного равновесия не только относительно кривых равновесия чистых компонентов, но и относительно кривых двухфазного равновесия промежуточной фазы.

На изотермическом сечении рис. 52, б видна характерная особенность системы, вызванная конгруэнтным испарением промежуточной фазы. Равновесное давление пара над фазой $A_x B_y$ в пределах области ее гомогенности по мере обогащения легколетучим компонентом A не монотонно увеличивается, а сначала уменьшается, достигает минимума в точке конгруэнтного испарения и лишь затем увеличивается.

Линия конгруэнтного испарения на p - T -диаграмме системы с промежуточной фазой может находиться ниже линии испарения труднолетучего компонента, что приводит к возможности появления дополнительных взаимодействий фаз. В част-

* Здесь и в дальнейшем твердые растворы на основе промежуточной фазы, насыщенные компонентом A , будем обозначать $A_x B_y (A)$, а твердые растворы, насыщенные компонентом B , $A_x B_y (B)$.

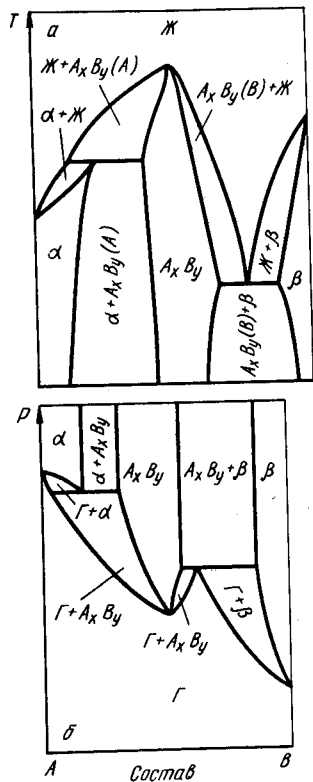


Рис. 52. Сечения $p - T$ -диаграммы рис. 51: а - изобарное при давлении p_1 ; б - изотермическое при температуре T_1

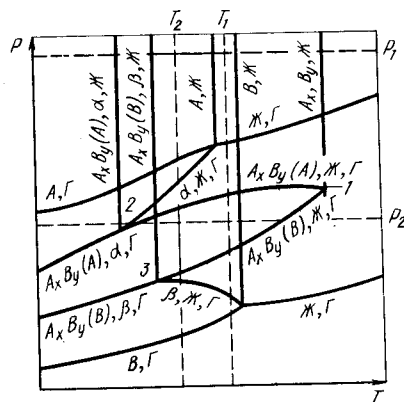


Рис. 53. $p - T$ -диаграмма состояния системы с конгруэнтно плавящейся и неконгруэнтно сублимирующей промежуточной фазой

ности, как это можно показать на изотермических сечениях, растворение легколетучего компонента в труднолетучем может вызывать не увеличение, а снижение равновесного давления.

Промежуточная фаза редко проявляет конгруэнтное поведение во всех трех процессах - плавления, сублимации и кипения. Особенно редко встречается конгруэнтное кипение. Чаще можно встретить систему с промежуточной фазой либо конгруэнтно плавящейся, либо конгруэнтно сублимирующей.

На рис. 53 показана $p - T$ -диаграмма состояния системы с конгруэнтно плавящейся и неконгруэнтно сублимирующей промежуточной фазой. На этой диаграмме тройной точки промежуточной фазы как таковой не существует. Из точки 1 выходит только одна одновариантная линия двухфазного равновесия - линия конгруэнтного плавления фазы $A_x B_y$, линия сублимации промежуточной фазы отсутствует. Из точки 1 выходят две линии трехфазного равновесия с жидкостью и газом твердых растворов на основе промежуточной фазы, насыщенных компонентами А и В. Линия трехфазного равновесия $A_x B_y(A) \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ пересекается с линиями трехфазных равновесий $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, $A_x B_y(A) \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Г$ и $A_x B_y(A) \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Ж$ в точке 2 четырехфазного равновесия $A_x B_y(A) \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Аналогичное четырехфазное равновесие существует в точке 3 [$A_x B_y(B) \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$].

На изобарном сечении $p - T$ -диаграммы рис. 53 при давлении p_1 (рис. 54, а),

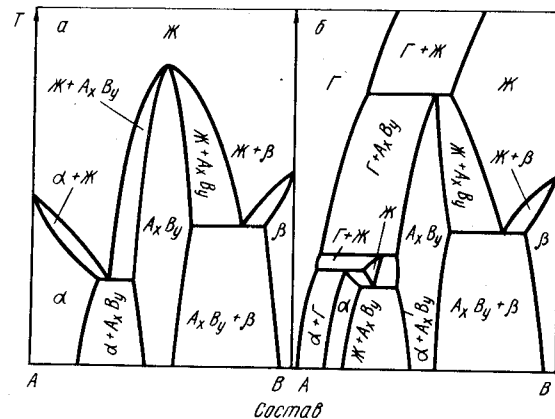


Рис. 54. Изобарные сечения $p - T$ -диаграммы рис. 53 при давлении p_1 (а) и p_2 (б)

когда все фазы находятся в конденсированном состоянии, конгруэнтно плавящаяся промежуточная фаза $A_x B_y$ образует эвтектики с компонентами А и В.

Изобара p_2 пересекает на $p - T$ -диаграмме пять линий трехфазного равновесия. Слева от промежуточной фазы по мере понижения температуры расположены горизонталь трехфазных равновесий $A_x B_y(A) \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ и $A_x B_y(A) \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \alpha$, а справа - трехфазных равновесий $A_x B_y(B) \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ и $A_x B_y(B) \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \beta$. Твердые растворы на основе промежуточной фазы, насыщенные как компонентом А, так и компонентом В, разлагаются на газ и жидкость. Но в первом случае газ и жидкость обогащены компонентом А, а во втором случае - компонентом В.

Неконгруэнтный характер испарения промежуточной фазы наглядно иллюстрирует изотермические сечения рис. 55. Основное отличие изотермического сечения при температуре T_1 (рис. 55, а) от изотермического сечения при температуре T_2 (рис. 55, б) заключается в том, что оно содержит не три, а четыре конденсированные фазы и промежуточная фаза разлагается на газ и жидкость, а не на газ и β -фазу.

Промежуточная фаза может быть неконгруэнтна во всех трех процессах - плавления, сублимации и кипения. Такая фаза может кристаллизоваться из жидкости по реакциям перитетктического или синтетктического типов.

На рис. 56 представлен пример $p - T$ -диаграммы состояния системы, промежуточная фаза которой кристаллизуется из жидкости по перитетктической реакции. Фаза $A_x B_y$ на этой диаграмме не имеет своей тройной точки и кривых двухфазных равновесий. Она образуется из жидкости и компонента В, а с компонентом А в свою очередь образует эвтектику. В точке 1 осуществляется четырехфазное равновесие $A_x B_y \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят линии трехфазного равновесия: 1 - 2 ($A_x B_y \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), 1 - 3 ($\beta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), 1 - 4 ($A_x B_y \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Г$), 1 - 5 ($A_x B_y \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж$). Точка четырехфазного равновесия 1 соединена линией 1 - 2 с точкой 2 четырехфазного равновесия $A_x B_y \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки, кроме линии 1 - 2, выходят линии трехфазных равновесий: 2 - 6 ($A_x B_y \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Г$), 2 - 7 ($A_x B_y \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Ж$) и 2 - 8 ($\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$).

На $p - T$ -диаграмме рис. 56 точки четырехфазного равновесия по типу взаимодействия твердых фаз с жидкостью и газом могут быть охарактеризованы как перитетктика - перитетктика (точка 1) и эвтектика - перитетктика (2). Могут быть сис-

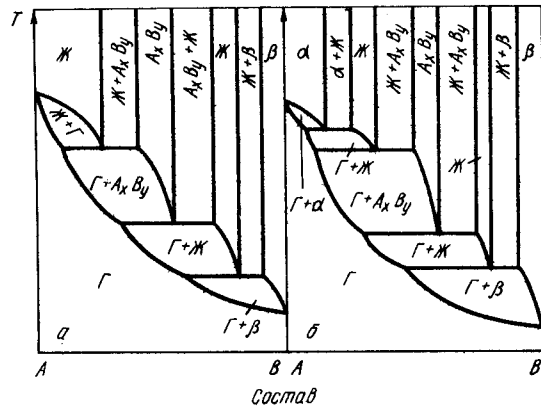


Рис. 55. Изотермические сечения p – T -диаграммы рис. 53 при температурах T_1 (а) и T_2 (б)

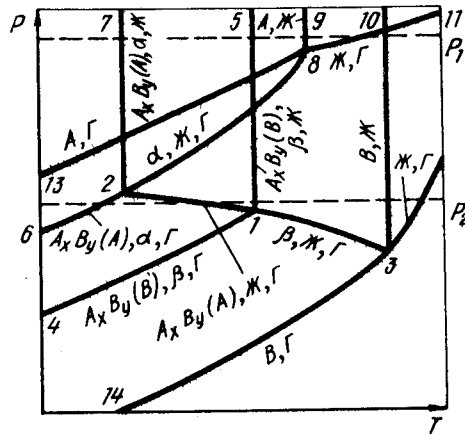


Рис. 56. p – T -диаграмма состояния системы, промежуточная фаза которой кристаллизуется из жидкости по перитектической реакции

темы с иным характером взаимодействия в точках четырехфазного равновесия и иным видом p – T -диаграмм состояния.

Рассмотрим изобарные сечения p – T -диаграммы рис. 56. Изобара p_1 пересекает на p – T -диаграмме линии трехфазного равновесия только конденсированных фаз. На изобарном сечении при этом давлении (рис. 57, а) две горизонтали безвариантного равновесия: фаза $A_x B_y$ образуется при охлаждении из жидкости и β -твердого раствора при температуре точки пересечения изобары p_1 с линией 1 – 5 на p – T -диаграмме и фаза $A_x B_y$ образует с α -твердым раствором эвтектику при температуре точки пересечения изобары p_1 с линией 2 – 7 на p – T -диаграмме состояния.

Изобара p_2 пересекает на p – T -диаграмме три линии трехфазного равновесия: 6 – 2 ($A_x B_y \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \Gamma$), 1 – 2 ($A_x B_y \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$), 1 – 5 ($A_x B_y \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж$). Из этих линий

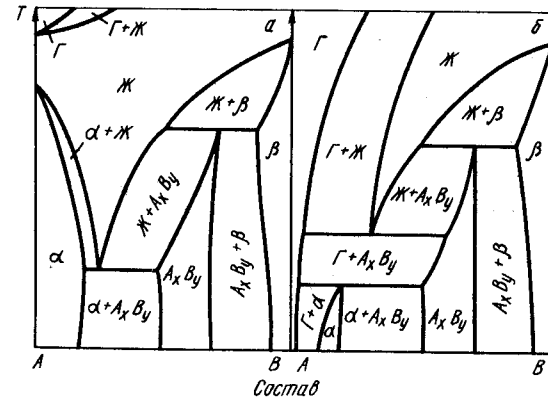


Рис. 57. Изобарные сечения p – T -диаграммы рис. 56 при давлении p_1 (а) и p_2 (б)

только одна (1 – 5) представляет равновесие конденсированных фаз, и на изобарном сечении рис. 57, б только участок, прилегающий к горизонтали безвариантного равновесия $A_x B_y \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж$, сохраняет такой же вид, как и на изобарном сечении рис. 57, а. При низких температурах (точка пересечения изобары p_2 с линией 6 – 2) α -твердый раствор разлагается на фазу $A_x B_y$ и газ, и при температуре точки пересечения изобары p_2 с линией 1 – 2 из фазы $A_x B_y$ и газа образуется жидкость.

На рис. 58 показан пример p – T -диаграммы состояния системы, промежуточная фаза которой кристаллизуется по синтетической реакции (из двух жидкостей) или, другими словами, плавится с разложением на две жидкости. На p – T -диаграмме три точки четырехфазного равновесия. В точке 1 в равновесии находятся промежуточная фаза $A_x B_y$, газ и две жидкости $Ж_1$ и $Ж_2$. Из этой точки выходят линии трех-

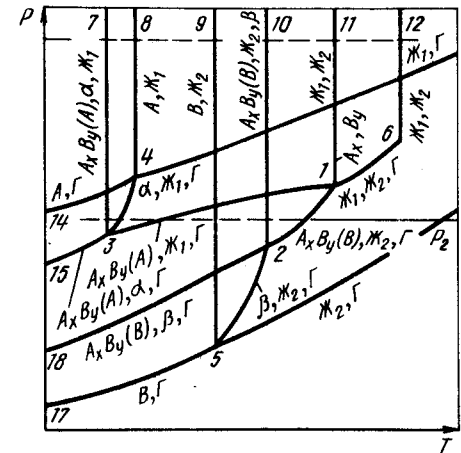


Рис. 58. p – T -диаграмма состояния системы с промежуточной фазой, разлагающейся при плавлении на две жидкости

фазного равновесия: 1 - 2 ($A_x B_y \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 1 - 3 ($A_x B_y \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$), 1 - 11 ($A_x B_y \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2$) и 1 - 6 ($Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя линия заканчивается в критической точке 6, из которой выходит критическая кривая расслоения двух жидкостей 6 - 12. При высоких давлениях эта кривая может заканчиваться критической точкой на линии 1 - 11, аналогичной точке 6 на линии 1 - 6.

В точке 2 в равновесии находятся $A_x B_y$, β -твердый раствор, жидкость и газ. Из этой точки, кроме линии 1 - 2, начинаются линии трехфазных равновесий: 2 - 5 ($\beta \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 2 - 18 ($A_x B_y \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$) и 2 - 10 ($A_x B_y \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \beta$). В точку четырехфазного равновесия 3 ($A_x B_y \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$), кроме линии 1 - 3, сходятся линии трехфазных равновесий: 3 - 15 ($A_x B_y \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \Gamma$), 3 - 4 ($\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$), 3 - 7 ($A_x B_y \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Ж$).

Давление p_1 выше давления любого из равновесий с участием газа. Поэтому на изобарном сечении рис. 59, а нет областей равновесия с участием газа. На этом сечении три горизонтали безвариантных реакций. К компоненту А прилегает горизонталь эвтектического равновесия α -твердого раствора промежуточной фазы $A_x B_y$, насыщенной компонентом А, и жидкости $Ж_1$.

К компоненту В прилегает горизонталь перитектического равновесия β -твердого раствора, промежуточной фазы $A_x B_y$, насыщенной компонентом В, и жидкости $Ж_2$.

При температуре, соответствующей точке пересечения изобары p_1 с линией 1 - 11 на p - T -диаграмме, на изобарном сечении представлено синтетическое равновесие промежуточной фазы $A_x B_y$ с двумя жидкостями $Ж_1$ и $Ж_2$. По мере повышения температуры составы равновесных жидкостей в двухфазной области сближаются и становятся равными в критической точке К, температура которой соответствует точке пересечения изобары p_1 с критической кривой 6 - 12 на p - T -диаграмме.

Изобара p_2 пересекает на p - T -диаграмме рис. 58 пять линий трехфазного равновесия: 3 - 7 ($A_x B_y \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Ж_1$), 3 - 4 ($\alpha \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$), 3 - 1 ($A_x B_y \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$), 2 - 10 ($A_x B_y \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж_2$), 2 - 1 ($A_x B_y \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Только два из этих равновесий уже встречались при более высоком давлении p_1 : это равновесия конденсированных фаз $A_x B_y \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Ж_1$ и $A_x B_y \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж_2$. На изобарном сечении рис. 59, б эти равновесия остаются такими же, как и на изобарном сечении рис. 59, а. При температуре несколько более высокой, чем температура эвтектики $\alpha \rightleftharpoons A_x B_y \rightleftharpoons Ж_1$, α -твердый раствор разлагается на жидкость $Ж_1$ и газ, а при еще более высокой температуре $Ж_1$ разлагается на промежуточную фазу $A_x B_y$ и газ. Таким образом, область существова-

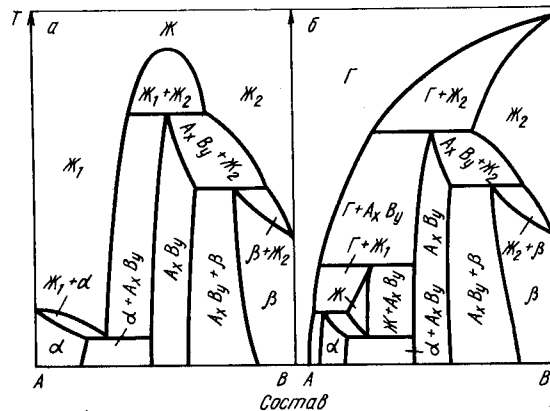


Рис. 59. Изобарные сечения p - T -диаграммы рис. 58 при давлении p_1 (а) и p_2 (б)

ния $Ж_1$ при давлении p_2 оказывается замкнутой и ограниченной узким интервалом температур. При температуре, соответствующей точке пересечения изобары p_2 с линией 2 - 1 на p - T -диаграмме, на изобарном сечении рис. 59, б промежуточная фаза $A_x B_y$ разлагается на $Ж_2$ и газ.

Промежуточная фаза может проявлять конгруэнтное поведение, например, в процессе сублимации, в одной области температуры и давления и неконгруэнтное - в другой. Это явление аналогично рассмотренному выше образованию твердых растворов с минимальным давлением насыщенного пара с той лишь разницей, что в данном случае в качестве твердых растворов выступают не взаимные растворы компонентов А и В, а растворы А и В в промежуточной фазе. На рис. 60 показана

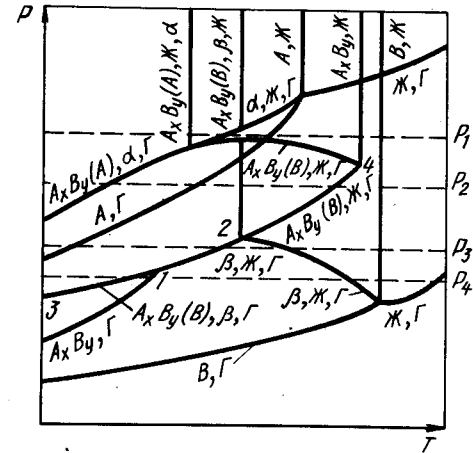


Рис. 60. p - T -диаграмма состояния системы с промежуточной фазой, конгруэнтно сублимирующей в одной и неконгруэнтно в другой областях температуры и давления

p - T -диаграмма состояния системы с такой промежуточной фазой. Конгруэнтно плавящаяся промежуточная фаза $A_x B_y$ образует эвтектики с компонентами А и В. Промежуточная фаза ниже точки 1 сублимирует конгруэнтно, а выше этой точки - неконгруэнтно. При этом на участке 1 - 2 промежуточная фаза разлагается при испарении на β -твердый раствор и газ, а на участке 2 - 4 - на жидкость и газ. В принципе слияние кривых конгруэнтного и неконгруэнтного испарения может иметь место в любой точке линии 3 - 4. Переход от конгруэнтного поведения промежуточной фазы к неконгруэнтному и наоборот в системе, p - T -диаграмма которой изображена на рис. 60, можно проследить на ряде последовательных изобарных сечений.

При относительно высоком давлении p_1 (рис. 61, а) промежуточная фаза $A_x B_y$ плавится конгруэнтно. С твердыми растворами на основе компонентов А и В эта фаза образует эвтектики. При более низком давлении p_2 (рис. 61, б) промежуточная фаза $A_x B_y$ разлагается на жидкость и газ. С β -твердым раствором фаза $A_x B_y$ по-прежнему образует эвтектику, с α -твердым раствором фаза $A_x B_y$ также образует равновесие эвтектического типа, но с участием не жидкости, а газа. При еще более низком давлении p_3 (рис. 61, в) фаза $A_x B_y$ при нагреве разлагается на газ и β -твердый раствор. И, наконец, при давлении p_4 (рис. 61, г) фаза $A_x B_y$ конгруэнтно сублимирует. Таким образом, при давлении p_1 и p_4 фаза $A_x B_y$ ведет себя конгруэнтно, а при давлении p_2 и p_3 - неконгруэнтно.

При изменении температуры и давления возможно изменение характера пове-

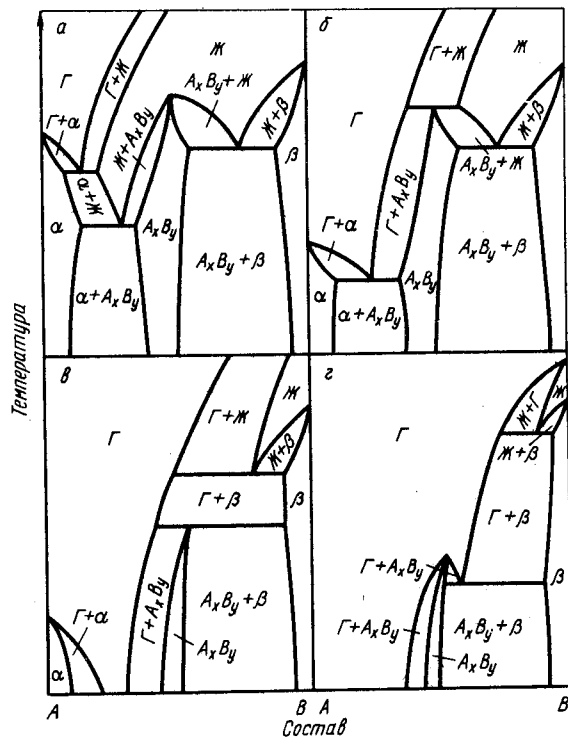


Рис. 61. Изобарные сечения p – T -диаграммы рис. 60 при давлении p_1 (а), p_2 (б), p_3 (в) и p_4 (г)

дения промежуточной фазы не только в процессах с участием газовой фазы, но и в процессе с участием одних конденсированных фаз. В последнем случае возможен переход от конгруэнтного плавления промежуточной фазы к реакциям перитектического, монотектического, синтетического типов и т.д. Поведение системы в таких переходах аналогично рассмотренному выше поведению системы при переходе от эвтектического взаимодействия к перитектическому при изменении давления (см. рис. 38 и 39). Так же как и на рис. 38, на p – T -диаграммах должны пересекаться кривые равновесия конденсированных фаз, но в отличие от рис. 38 в равновесиях будут принимать участие не чистые компоненты и растворы на их основе, а промежуточные фазы, т.е. вместо пересечения кривых, обозначающих равновесия типа $A \rightleftharpoons Ж$, $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж$, должны пересекаться кривые, обозначающие равновесия типа $A_x B_y \rightleftharpoons Ж$, $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons A_x B_y$, $A_x B_y \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2$ и т.д.

В качестве примера на рис. 62 приведены участки p – T - x -диаграмм состояния систем со сменой характера поведения промежуточной фазы в равновесиях с участием конденсированных фаз [6, 16].

На рис. 62, а представлен участок p – T - x -диаграммы состояния системы, в которой при изменении давления происходит переход от образования промежуточ-

ной фазы по перитектической реакции к конгруэнтному плавлению. При давлении p_1 промежуточная фаза $A_x B_y$ образуется по перитектической реакции из жидкости и компонента А (для упрощения на рис. 62, а – не обозначена растворимость компонентов А и В друг в друге и в промежуточной фазе $A_x B_y$). С компонентом В промежуточная фаза образует эвтектику. При изменении давления от p_1 к p_2 состав жидкости, участвующей в перитектическом равновесии, приближается к составу промежуточной фазы, а температура перитектики – к температуре плавления промежуточной фазы. При давлении p_2 наступает равенство этих величин и при дальнейшем его изменении в направлении p_3 жидкость, участвующая в равновесии $A \rightleftharpoons A_x B_y \rightleftharpoons Ж$, обогащается компонентом А, а температура трехфазного равновесия становится ниже температуры конгруэнтного плавления фазы $A_x B_y$. Таким образом, при давлении p_2 в точке 1 составы перитектической и эвтектической жидкостей равны составу промежуточной фазы, а также равны температуры конгруэнтного плавления фазы $A_x B_y$, эвтектики и перитектики.

Участок p – T - x -диаграммы состояния системы с переходом при изменении давления от образования промежуточной фазы $A_x B_y$ по синтетической реакции к конгруэнтному плавлению фазы $A_x B_y$, показан на рис. 62, б. При давлении p_1 фаза $A_x B_y$ образуется по синтетической реакции и дает с компонентами А и В эвтектику. При изменении давления от p_1 к p_2 составы равновесных жидкостей сближаются и при давлении p_2 становятся равными друг другу и составу промежуточной фазы $A_x B_y$. При дальнейшем изменении давления к p_3 промежуточная фаза $A_x B_y$ плавится конгруэнтно и по-прежнему образует эвтектики с компонентами А и В.

Схема перехода от синтетического типа образования промежуточной фазы $A_x B_y$ к его образованию в точке конгруэнтного плавления и переход к монотектическому взаимодействию с двумя жидкостями показана на рис. 62, в. При давлении p_1 промежуточная фаза $A_x B_y$ образуется по синтетической реакции из двух жидкос-

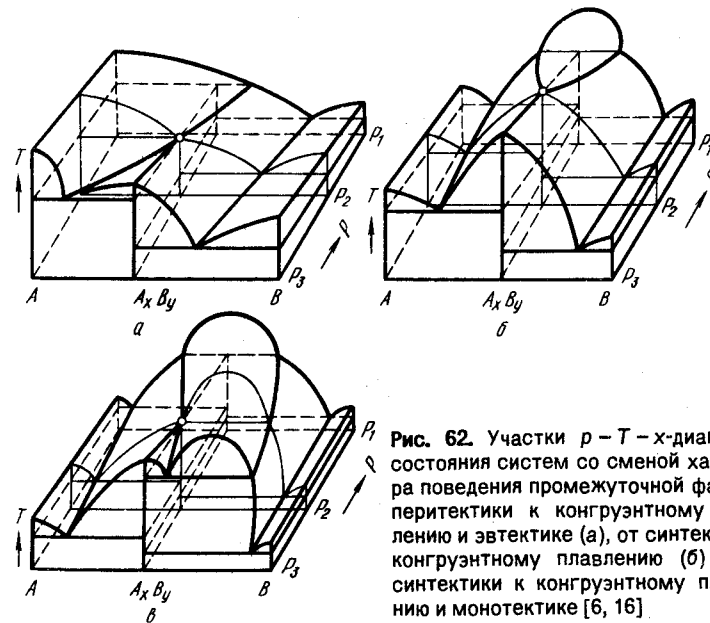


Рис. 62. Участки p – T - x -диаграмм состояния систем со сменой характера поведения промежуточной фазы от перитектики к конгруэнтному плавлению и эвтектике (а), от синтетической к конгруэнтному плавлению (б) и от синтетической к конгруэнтному плавлению и монотектике [6, 16]

тей. С компонентами А и В фаза $A_X B_Y$ образует эвтектики. С переходом давления от p_1 к p_2 состав жидкости Ж, богатой компонентом А и участвующей в трехфазном равновесии $A_X B_Y \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2$, приближается к составу фазы $A_X B_Y$. При давлении p_2 эти составы одинаковы. Начиная с этого давления фаза $A_X B_Y$ плавится конгруэнтно, но продолжает участвовать в трехфазном равновесии $A_X B_Y \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2$, характер которого меняется от синтетического при давлении p_1 к монотектическому при давлении p_2 . С компонентами А и В промежуточная фаза $A_X B_Y$ при давлении p_3 по-прежнему образует эвтектики.

Существуют системы, в которых промежуточные фазы находятся в устойчивом состоянии только в определенной области температур и давлений. Пример p – T -диаграммы состояния такой системы приведен на рис. 63. В системе имеется три

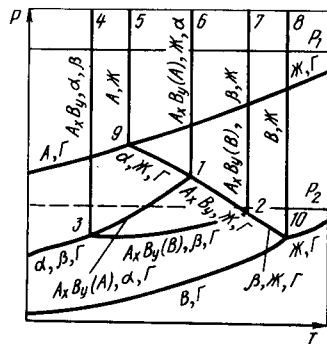


Рис. 63. p – T -диаграмма состояния системы, промежуточная фаза которой $A_X B_Y$ существует в ограниченной области температур и давлений

точки четырехфазного равновесия. В точке 1 в равновесии находятся промежуточная фаза $A_X B_Y$, α -твердый раствор, жидкость и газ; в точке 2 – промежуточная фаза $A_X B_Y$, β -твердый раствор, жидкость и газ; в точке 3 – промежуточная фаза $A_X B_Y$, газ, α - и β -твердые растворы. Из каждой из этих точек выходят по четыре линии трехфазных равновесий.

Точки четырехфазного равновесия 1, 2 и 3 образуют треугольник, сторонами которого являются линии трехфазного равновесия с неизменным участием газа и промежуточной фазы. Поворачивая этот треугольник относительно линий равновесия компонентов А и В и смещая его по осям давления и температуры, можно получить все разнообразие вариантов равновесия в системе с промежуточной фазой, устойчивой в ограниченной области температур и давлений. Для варианта, представленного на p – T -диаграмме рис. 63, распределение фазовых полей при различных давлениях показано на рис. 64.

При давлении p_1 все фазы системы находятся в конденсированном состоянии. Изобара p_1 пересекает на p – T -диаграмме рис. 63 три линии трехфазных равновесий: 3 – 4 ($A_X B_Y \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \beta$), 1 – 6 ($A_X B_Y \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons Ж$) и 2 – 7 ($A_X B_Y \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж$). В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 64, а три горизонтали безвариантных равновесий. Промежуточная фаза $A_X B_Y$ при нагреве образуется из α - и β -твердых растворов и разлагается с выделением β -твердого раствора и жидкости. При промежуточной температуре, соответствующей точке пересечения изобары p_1 с линией 1 – 6 на p – T -диаграмме, на изобарном сечении фаза $A_X B_Y$ находится в равновесии с жидкостью и α -твердым раствором.

Изобара p_2 пересекает на p – T -диаграмме четыре линии трехфазных равновесий: 3 – 4 ($A_X B_Y \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \beta$), 3 – 1 ($A_X B_Y \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \Gamma$), 1 – 2 ($A_X B_Y \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$), 2 – 7 ($A_X B_Y \rightleftharpoons$

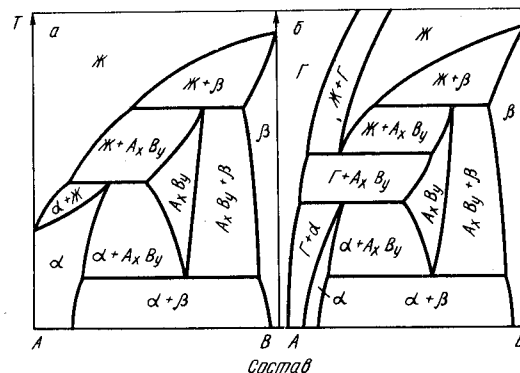


Рис. 64. Изобарные сечения p – T -диаграммы рис. 63 при давлении p_1 (а) и p_2 (б)

$\rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \beta$). На изобарном сечении рис. 64, б четыре горизонтали безвариантного равновесия. Два из этих равновесий с участием β -твердого раствора уже встречались на изобарном сечении при давлении p_1 . Поэтому области, прилегающие к компоненту В, на диаграммах рис. 64, а и б одинаковы. При температуре, соответствующей точке пересечения изобары p_3 с линией 3 – 1, происходит разложение α -твердого раствора на фазу $A_X B_Y$ и газ, а при более высокой температуре (точка пересечения изобары p_2 с линией 1 – 2) – образование жидкости из фазы $A_X B_Y$ и газа. На обеих диаграммах рис. 64 промежуточная фаза $A_X B_Y$ существует в одном и том же интервале температуры, но на диаграмме рис. 64, б область ее гомогенности уже, чем на диаграмме рис. 64, а.

Промежуточные фазы, подобно чистым компонентам, могут претерпевать аллотропические превращения. Если промежуточная фаза конгруэнтна в процессах плавления, сублимации и кипения и практически не имеет области гомогенности (а это означает, что аллотропическое превращение происходит при постоянной температуре), то систему с такой фазой можно разделить на две системы, один из компонентов которых имеет аллотропическое превращение.

Иначе обстоит дело, когда промежуточная фаза обладает широкой областью гомогенности. В этом случае, как правило, аллотропические превращения проходят в интервале температур, а области однофазного существования аллотропических модификаций разделены двухфазной областью их совместного существования [17].

Рассмотрим фазовые равновесия в системе с промежуточной фазой, претерпевающей аллотропическое превращение. Допустим, что промежуточная фаза имеет высокотемпературную, конгруэнтно плавящуюся и неконгруэнтно сублимирующую модификацию γ и низкотемпературную неконгруэнтно сублимирующую модификацию δ . Последняя образует эвтектики с твердыми растворами на основе компонентов А и В. На рис. 65 приведена p – T -диаграмма такой системы. На диаграмме пять точек безвариантного равновесия (не считая тройных точек чистых компонентов): точка 1 равновесия γ -фазы с жидкостью и газом, точка 4 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$, точка 5 равновесия $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$, точки 2 и 3 равновесия $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$. Последние два равновесия отличаются составом участвующих в них фаз. В точке 3 все четыре фазы обогащены компонентом А, а в точке 2 – компонентом В. Из точки 1, помимо линии 1 – 13 плавления γ -фазы, выходят две линии равновесия γ -фазы

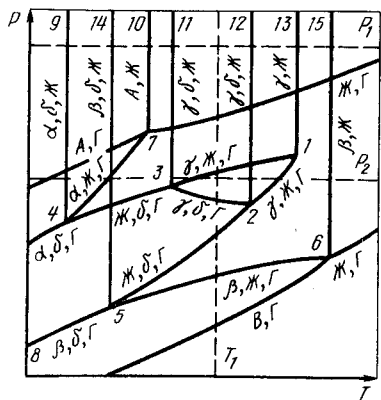


Рис. 65. $p - T$ -диаграмма состояния системы с промежуточной фазой, претерпевающей аллотропическое превращение

с обогащенными компонентом А жидкостью и газом (линия 1 - 3) и с обогащенными компонентом В жидкостью и газом (линия 1 - 2). Далее из точек 3 и 2 к точкам четырехфазного равновесия 4 и 5 следуют линии равновесия δ -фазы с обогащенными компонентом А (линия 3 - 4) и компонентом В (линия 2 - 5) жидкостью и газом.

Точки 2 и 3 соединены линией трехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Из этих точек выходят линии 3 - 11 и 2 - 12 равновесия конденсированных фаз $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Ж$. Эти равновесия отличаются только составом участвующих в них фаз. Линии трехфазного равновесия, выходящие из точек 4 и 5, аналогичны рассмотренным ранее.

На рис. 66 показаны два изобарных сечения $p - T$ -диаграммы состояния рис. 65. При давлении p_1 все фазы системы находятся в конденсированном состоянии. На изобарном сечении при этом давлении (рис. 66, а) нанесены четыре горизонтали безвариантных равновесий по числу линий этих равновесий, пересекаемых изобарой p_1 на $p - T$ -диаграмме. При высокой температуре из жидкости кристаллизуется

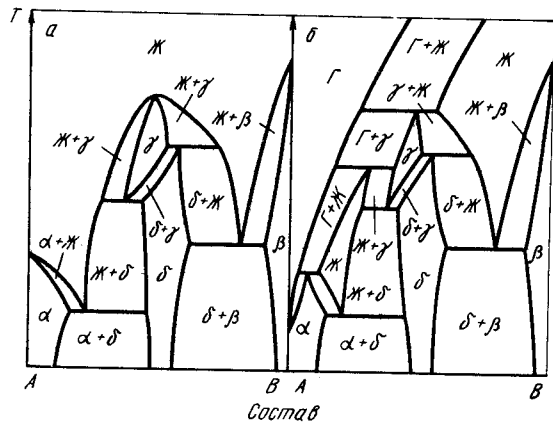


Рис. 66. Изобарные сечения $p - T$ -диаграммы рис. 65 при давлении p_1 (а) и p_2 (б)

γ -фаза, которая при охлаждении, реагируя с богатой компонентом В жидкостью, по перитектической реакции образует насыщенную компонентом В δ -модификацию промежуточной фазы (точка пересечения изобары p_1 с линией 2 - 12) и, реагируя с богатой компонентом А жидкостью, образует насыщенную компонентом А δ -модификацию промежуточной фазы (точка пересечения изобары p_1 с линией 3 - 11). Таким образом, аллотропическое превращение проходит в интервале температур, расположенном между линиями 1 - 13 и 3 - 11 на $p - T$ -диаграмме. В этом же интервале температур области существования γ - и δ -фаз разделены двухфазной областью ($\gamma + \delta$). При температурах, соответствующих точкам пересечения изобары p_1 с линиями 5 - 14 и 4 - 9, δ -фаза образует эвтектики с твердыми растворами на основе компонентов В и А.

Изобара p_2 пересекает на $p - T$ -диаграмме семь линий трехфазного равновесия: 4 - 9 ($\alpha \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Ж$), 4 - 7 ($\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$), 5 - 14 ($\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Ж$), 3 - 11 ($\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Ж$), 3 - 1 ($\gamma \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$), 2 - 12 ($\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Ж$) и 2 - 1 ($\gamma \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$). Из перечисленных равновесий четыре равновесия конденсированных фаз уже встречались на диаграмме рис. 66, а. Области диаграмм на рис. 66, а и б вблизи этих равновесий идентичны, в частности не претерпели изменений области δ - и β -фаз. Области гомогенности α - и γ -фаз сузились, а область существования жидкости распалась на две, причем область жидкости, богатой компонентом А, оказалась замкнутой.

Последовательно анализируя изобарные сечения $p - T$ -диаграммы рис. 65, можно показать, что от высоких давлений до давления точки 1 очертания областей γ - и δ -фаз на изобарных сечениях неизменны. В интервале давлений от точки 1 до точки 2 область γ -фазы постепенно сужается и при давлениях ниже точки 2 γ -фаза отсутствует на изобарных сечениях. Область δ -фазы не изменяется до давления точки 3. При более низких давлениях область δ -фазы сужается, причем в интервале давлений от точки 3 до точки 2 только со стороны, богатой компонентом А, а при давлениях ниже точки 2 - с обеих сторон.

Изотермическое сечение $p - T$ -диаграммы состояния рис. 65 при температуре T_1 показано на рис. 67. Изотерма T_1 пересекает на $p - T$ -диаграмме четыре линии

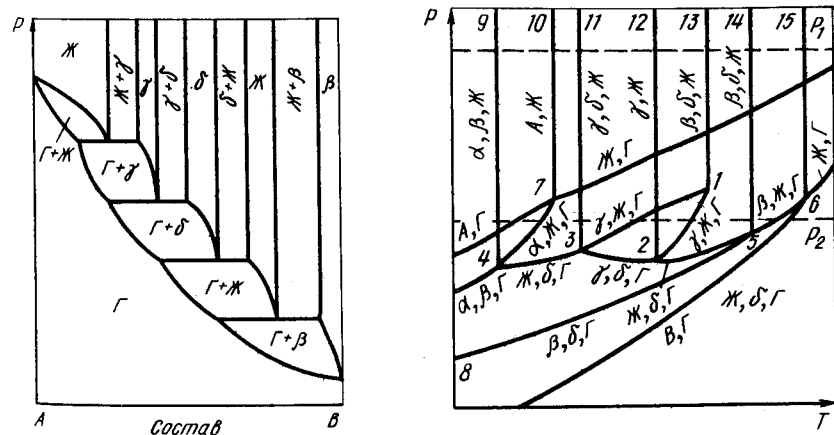


Рис. 67. Изотермическое сечение $p - T$ -диаграммы рис. 66 при температуре T_1

Рис. 68. $p - T$ -диаграмма состояния системы с промежуточной фазой, претерпевающей полиморфное превращение и образующей с β -твердым раствором перитектику

трехфазных равновесий: 3 - 1 ($\gamma \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 3 - 2 ($\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$), 5 - 2 ($\text{Ж} \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$) и 5 - 6 ($\beta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). На изотермическом сечении при понижении давления последовательно разлагается с выделением газа жидкость, богатая компонентом А, γ -фаза, δ -фаза, жидкость, богатая компонентом В. Из анализа изотермических сечений видно, что γ -фаза устойчива в интервале температур от точки 1 до точки 3 (см. рис. 65), а δ -фаза - при температурах ниже точки 2.

На p - T -диаграмме рис. 65 линии трехфазного равновесия с участием газа и γ -фазы образуют треугольник 1 - 2 - 3. Вращая этот треугольник вокруг вертикальной оси и смещая его относительно тройных точек чистых компонентов, аналогично тому, как это делали с p - T -диаграммой рис. 63, можно получить разнообразные варианты p - T -диаграмм состояния систем с промежуточной фазой, претерпевающей аллотропическое превращение. Количество возможных вариантов p - T -диаграмм состояния этих систем больше, чем у систем с промежуточной фазой, устойчивой в ограниченном интервале температур и давлений, так как кроме изменения положения треугольника 1 - 2 - 3, возможны различные комбинации равновесия δ -фазы с твердыми растворами на основе компонентов А и В, т.е. различные положения точек четырехфазного равновесия 4 и 5 относительно треугольника 1 - 2 - 3 и тройных точек чистых компонентов.

На рис. 68 показана p - T -диаграмма состояния, а на рис. 69 - изобарные сечения системы, в которой по сравнению с предыдущей системой изменено положение всего лишь одной точки четырехфазного равновесия 5. На диаграмме рис. 65

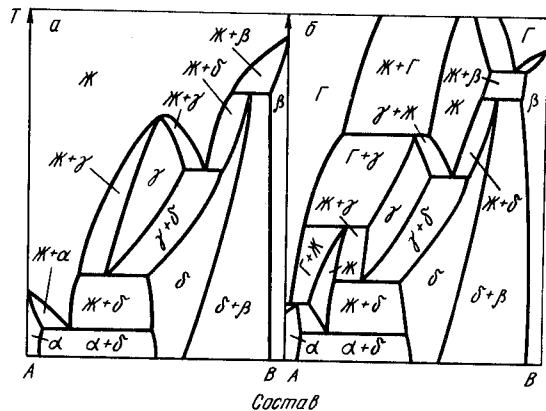


Рис. 69. Изобарные сечения p - T -диаграммы рис. 68 при давлении p_1 (а) и p_2 (б)

четырефазное равновесие в точке 5 может быть охарактеризовано по типу взаимодействия твердых фаз с жидкостью и газом как эвтектика - перитектика - перитектика а на диаграмме рис. 68 как перитектика - перитектика. Сравнение изобарных сечений рис. 66 и 69 показывает, что даже небольшое изменение вида диаграммы приводит к существенному изменению распределения фазовых полей.

6. МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ p - T -ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Расчет p - T - x - и p - T -диаграмм состояния, изобарных и изотермических сечений включает в себя расчет равновесия конденсированных фаз и расчет равновесия с участием газовой фазы.

Для расчета равновесия конденсированных фаз и T - x -диаграмм конденсированного состояния предложен ряд эмпирических и полуэмпирических методик, подробно описанных в литературе (см., например, монографию [18] и предисловие к ней редакторов русского перевода).

Равновесное давление пара над жидкими и твердыми растворами рассчитывают, используя соотношение $p = p_1 + p_2$, где p - общее давление; p_1 и p_2 - парциальные давления компонентов.

Если для заданной температуры известна активность компонентов $a_1 = p_1/p_1^0$ и $a_2 = p_2/p_2^0$ (p_1^0 и p_2^0 - давление пара чистых компонентов), то

$$p = a_1 p_1^0 + a_2 p_2^0. \quad (7)$$

Состав равновесного пара $x_2(p)$ над раствором заданного состава $x_2(p)$ определяется отношением

$$x_2(p) = p_2/(p_1 + p_2). \quad (8)$$

Метод расчета давления и состава газа, участвующего в безвариантном трехфазном равновесии (при постоянной температуре), иллюстрирует рис. 70: рассчитывают равновесное давление над α - и β -твердыми растворами и точка равенства давлений определяет равновесие $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$.

Экспериментальные методы построения диаграмм состояния с участием конденсированных фаз широко известны (см., например, работу [19]). Это прежде всего термический анализ; различные методы рентгеновского, химического, дилатометрического, металлографического анализов; методы, основанные на измерении электрических и магнитных свойств, внутреннего трения, теплоемкости, твердости и любых других свойств, изменяющихся при фазовых превращениях.

Для определения давления и состава пара в гетерогенных равновесиях разработана большая группа методов. К ним относятся динамические методы, заключающиеся в насыщении парами исследуемого вещества газа-носителя, проходящего над конденсированной фазой при заданной температуре. Количество перенесенного вещества определяют весовым методом, аналитически или с помощью радиоактивных изотопов [20]. В статических методах с помощью различного типа манометров непосредственно определяют давление пара в замкнутом объеме, в котором находится исследуемая гетерогенная система, либо плотность пара, его радиоактивность и какое-либо другое свойство, пропорциональное давлению [20, 21]. Давление пара можно измерять с помощью изобарного или изотермического методов точек кипения, основанных на фиксировании момента закипания.

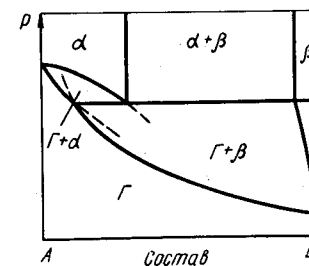


Рис. 70. Схема к расчету давления и состава газа над равновесием $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ при постоянной температуре

В некоторых случаях, как это уже было описано выше, равновесное давление кислорода над оксидами, серы над сульфидами и т.д. может быть измерено с использованием смесей газов H_2/H_2O , CO/CO_2 , H_2/H_2S заданного состава.

Для анализа равновесия систем с низкими значениями давления пара используют метод Ленгмюра, основанный на определении скорости испарения вещества с открытой поверхности в вакуум, или эффузионный метод Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения [20, 21].

Парциальные давления пара можно рассчитать, если известны значения активности компонентов. Активность измеряют различными методами, среди которых особое место занимают электрохимические. В последнее время все большее распространение получает определение активности методом э.д.с. с твердым электролитом [15]. Существуют различные статистические модели и для теоретического расчета активности [22].

Ни теоретические представления и расчеты, ни эксперимент нельзя рассматривать как единственно перспективные или тем более конкурирующие методы построения $p-T-x$, $p-T$ -диаграмм, изобарных и изотермических сечений. Наиболее рациональный подход к построению диаграмм состояния заключается в оптимальном сочетании теоретических и экспериментальных методов, в постановке минимального числа точных экспериментов в узловых участках диаграмм, намеченных расчетом, с последующим соединением полученных точек линиями таким образом, чтобы полученные на диаграмме границы фазовых областей удовлетворяли термодинамическим требованиям равновесия гетерогенных систем.

Для построения разного типа диаграмм ($p-T-x$, $p-T$, $T-x$, $p-x$, $p_{парц}-T$ -диаграммы) необходимы разные сведения о равновесных условиях. Так, для построения линий трехфазного равновесия с участием газа на $p-T$ -диаграммах необходимо знать равновесное давление над смесями двух сосуществующих в равновесии конденсированных фаз. Зависимости равновесного давления газа от состава в однофазных областях для построения $p-T$ -диаграмм не нужны, однако они необходимы для построения $T-x$ - и $p-x$ -диаграмм (изобарных и изотермических сечений). Если значения температуры и давления безвариантных превращений на этих сечениях задаются положением линии трехфазного равновесия на $p-T$ -диаграммах состояния, то составы фаз, участвующих как в трех-, так и в двухфазных равновесиях, могут быть определены только при наличии изобар или изотерм растворимости газа в однофазных сплавах.

Построение $p-T-x$, $p-T$, $T-x$ - и $p-x$ -диаграмм состояния облегчается рядом термодинамических правил, которые приводятся ниже без вывода.

На $p-T$ -диаграммах состояния линии трехфазных равновесий пересекаются в

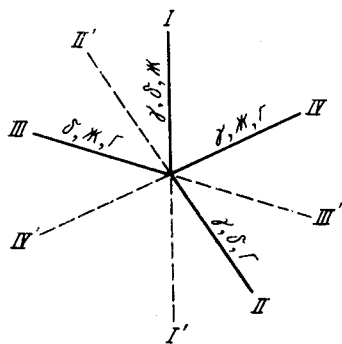


Рис. 71. Схема расположения линий трехфазного равновесия относительно точки 3 четырехфазного равновесия $p-T$ -диаграммы рис. 68

точке четырехфазного равновесия в определенной последовательности. Рассмотрим точку четырехфазного равновесия 3 на $p-T$ -диаграмме рис. 68 и исходящие из нее линии трехфазного равновесия. Обозначим фазы, участвующие в равновесии, цифрами 1, 2, 3 и 4 в порядке возрастающего (или убывающего) содержания в них компонента А. По возрастанию содержания компонента А фазы располагаются в следующем порядке: 1-Г, 2-Ж, 3-γ, 4-δ.

Относительное содержание компонента А в фазах установить просто, например по изобарному сечению рис. 69. Затем обозначим линии трехфазного равновесия цифрами I, II, III и IV (рис. 71), причем цифра I относится к равновесию, в котором не участвует фаза 1, цифра II - к равновесию, в котором не участвует фаза 2, и т.д. Пронумерованные таким образом линии трехфазного равновесия должны располагаться против или по часовой стрелке (в нашем случае против часовой стрелки) в следующем порядке: I, II' (продолжение II), III, IV' (продолжение IV), I' (продолжение I), II'' (продолжение III) и IV. Это правило исключает возможность пересечения линий трехфазного равновесия под углом $> 180^\circ$.

Это же правило в несколько измененном виде справедливо и для диаграмм первого типа (например, в координатах $\mu-T$, $p_{парц}-T$), и для диаграмм второго типа (например, в координатах $T-x$, $p-x$). В диаграммах первого типа согласно этому правилу линия равновесия двух фаз после продолжения ее за точку трехфазного равновесия должна попадать в область существования третьей фазы (см. рис. 1, а). В диаграммах второго типа угол пересечения границ одно- и двухфазных областей также не должен превышать 180° (см. рис. 16 б и в).

Из каждой точки четырехфазного равновесия должны выходить четыре линии трехфазного равновесия. Каждая из четырех участвующих в равновесии фаз должна встречаться в трехфазных равновесиях по три раза.

На $p-T$ -диаграммах состояния линии двух- и трехфазного одновариантного равновесия конденсированных фаз при давлениях до $10^6 - 10^7$ Па практически вертикальны.

Среди всех одновариантных превращений в системе самое низкое давление при заданной температуре и самая высокая температура при заданном давлении долж-

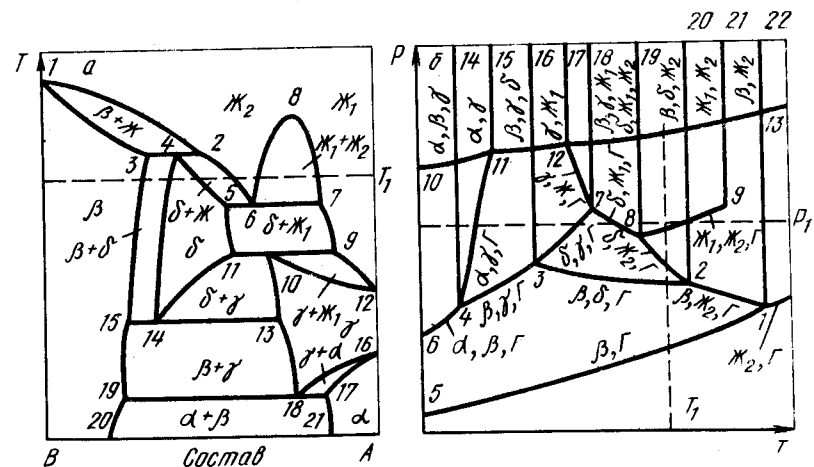


Рис. 72. Изобарное сечение (а) и схема $p-T$ -диаграммы состояния (б), отвечающая этому сечению

ны быть у двухфазных превращений. Это могут быть как плавление, сублимация и кипение чистых компонентов, так и конгруэнтное плавление, сублимация и кипение растворов на основе компонентов и промежуточных фаз.

При построении p – T -диаграммы состояния может оказать большую помощь наличие изобарного сечения при давлении, когда все фазы системы являются конденсированными (или проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав). Изобарное сечение в большинстве случаев позволяет определить количество точек четырехфазного равновесия, их температуру, количество линий трехфазного равновесия и те точки четырехфазного равновесия, между которыми эти линии расположены на p – T -диаграмме.

Рассмотрим, как можно воспроизвести p – T -диаграмму по ее изобарному сечению. Допустим, что имеется экспериментально построенное изобарное сечение диаграммы состояния системы A – B в условиях, когда все фазы находятся в конденсированном состоянии (рис. 72, а).

Для построения схемы p – T -диаграммы состояния наносим на плоскость температура – давление линии фазового равновесия компонентов A и B (рис. 72, б). Пять горизонталей трехфазного равновесия на изобарном сечении свидетельствуют о том, что на p – T -диаграмме должно быть пять точек четырехфазного равновесия. Так как давление мало влияет на равновесие конденсированных фаз, то можно допустить, что температуры точек четырехфазного равновесия равны температурам трехфазного равновесия на изобарном сечении. Проводим на рис. 72, б пять вертикалей, абсциссы которых соответствуют температурам трехфазных равновесий на диаграмме рис. 72, а. Одновариантным процессом в рассматриваемой системе является также расслоение жидкости критического состава, поэтому температуру критической точки 8 на диаграмме рис. 72, а также переносим на абсциссу рис. 72, б и восстанавливаем из этой точки перпендикуляр. Положение точек четырехфазного равновесия $2, 8, 7, 3, 4$ выбираем на вертикальных линиях рис. 72, б произвольно.

Расположим далее на p – T -диаграмме линии трехфазного равновесия. Каждая вертикаль, выходящая из точек четырехфазного равновесия, представляет собой линию равновесия трех конденсированных фаз, температура равновесия которых на рис. 72, а определяется абсциссой соответствующей точки четырехфазного равновесия на рис. 72, б.

Определение положения линий трехфазного равновесия с участием газа начинаем с тройных точек чистых компонентов. Из этих точек должно выходить всего по одной линии трехфазного равновесия. В этом равновесии должны принимать участие газ и две конденсированные фазы, указанные на вертикали, выходящей из тройной точки. Из тройной точки 1 компонента B на диаграмме рис. 72, а выходит линия 1 – 2 трехфазного равновесия $J_2 \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$.

Определению положения линий трехфазного равновесия с участием газа способствует обстоятельство, что каждой такой линии соответствуют на изобарном сечении две линии равновесия, ограничивающие одну двухфазную область. В этой области в равновесии находятся как раз те две конденсированные фазы, которые, кроме газа, участвуют в трехфазном равновесии. На изобарном сечении рис. 72, а из точки 1 плавления компонента B выходят две линии 1 – 2 и 1 – 3 , ограничивающие область существования $(J_2 + \beta)$. Следовательно, из точки 1 на p – T -диаграмме должна выходить линия трехфазного равновесия $J_2 \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$. Эта линия должна быть направлена в сторону низких температур и заканчиваться в точке 2 четырехфазного равновесия $\delta \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$. В точке 2 в равновесии участвуют именно эти четыре фазы, так как по определению в этой точке в равновесии обязательно принимает участие газ и, кроме него, еще три конденсированные фазы, участвующие в равновесии, обозначенном вертикальной линией 2 – 20 . Линия трехфазного равновесия $J_2 \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ заканчивается в точке четырехфазного равновесия 2 , а не в какой-либо другой, потому что на изобарном сечении двухфазная область $(J_2 + \beta)$ граничит с горизонталью 2 – 3 , которой соответствует на p – T -диаграмме точка 2 .

Из точки 2 должны выходить еще две линии трехфазного равновесия. Исходя из правила, требующего участия каждой фазы в трех трехфазных равновесиях, это должны быть линии равновесий $\delta \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Куда должны быть направлены и где заканчиваются эти линии? Обращаемся к изобарному сечению. С горизонталью 2 – 3 , помимо двухфазной области $(J_2 + \beta)$, граничат еще две двухфазные области; линиями 2 – 6 и 4 – 5 ограничена область $(J_2 + \delta)$ и линиями 4 – 14 и 3 – 15 – область $(\delta + \beta)$. Именно эти области соответствуют трехфазным равновесиям $\delta \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Как видно из изобарного сечения, обе линии направлены в сторону низких температур. Первая из них заканчивается в точке 8 четырехфазного равновесия $J_1 \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$, а вторая – в точке 3 четырехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$.

Проверим, правильно ли расположены линии трехфазного равновесия вокруг точки 2 . Обозначим фазы по убывающему содержанию в них компонента A : 1 – Γ ; 2 – J_2 ; 3 – δ ; 4 – β . Тогда линии трехфазного равновесия получат обозначения: I – линия 2 – 20 ; II – линия 2 – 3 ; III – линия 2 – 1 и IV – линия 2 – 8 . Последовательность чередования линий вокруг точки 2 по часовой стрелке следующая: $I, II, III, IV; I, II, III, IV$, что находится в соответствии со сформулированным выше правилом.

Переходим к точке четырехфазного равновесия 8 . Нам уже известны две линии трехфазного равновесия, сходящиеся в этой точке (2 – 8 и 8 – 19). На изобарном сечении с горизонталью 7 – 5 граничат, кроме уже описанной двухфазной области $(J_2 + \delta)$, еще две двухфазные области. Это область расслоения $(J_1 + J_2)$, ограниченная направленными в сторону высоких температур линиями 7 – 8 и 6 – 8 , и область $(J_1 + \delta)$, ограниченная направленными в сторону низких температур линиями 7 – 9 и 5 – 11 . Следовательно, из точки 8 в сторону высоких температур направлена линия трехфазного равновесия $J_1 \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \Gamma$, заканчивающаяся в критической точке 9 , а в сторону низких температур – линия трехфазного равновесия $\delta \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons \Gamma$, заканчивающаяся в точке четырехфазного равновесия 7 . Теперь можно удостовериться, что каждая из четырех находящихся в точке 8 в равновесии фаз по три раза участвует в трехфазных равновесиях, обозначенных четырьмя выходящими из точки 8 линиями.

Из точки 7 четырехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons \Gamma$, кроме линий 8 – 7 и 7 – 17 , выходят еще две линии трехфазных равновесий. Этим линиям соответствуют пары линий на изобарном сечении: 9 – 12 , 10 – 12 и 10 – 13 , 11 – 14 . Эти пары линий ограничивают двухфазные области $(\gamma + J_1)$ и $(\gamma + \delta)$. Первая область заканчивается в точке плавления γ -фазы, следовательно, линия трехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons \Gamma$ на p – T -диаграмме также должна заканчиваться в точке 12 плавления γ -фазы. Вторая область граничит с горизонталью 13 – 15 равновесия $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$. Следовательно, из точки 7 на рис. 72, б в сторону низких температур выходят линии 7 – 12 равновесия $\gamma \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons \Gamma$ и 7 – 3 равновесия $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Количество фаз, участвующих в трехфазных равновесиях, и порядок расположения линий вокруг точки 7 удовлетворяют приведенным выше правилам.

Из точки 3 четырехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$, кроме уже указанных линий 2 – 3 , 7 – 3 и 16 – 3 , выходит линия 3 – 4 трехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, а из точки 4 четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ – линии 4 – 11 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ и 4 – 6 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$. Проверка соответствия двухфазных полей на изобарном сечении этим линиям, комбинации фаз в трехфазных равновесиях и порядка расположения линий вокруг точек 3 и 4 показывает, что они правильны.

На рис. 72, б представлена одна из возможных, но не единственная схема p – T -диаграммы состояния системы, изобарное сечение которой показано на рис. 72, а. Неопределенность этой схемы заключается в произвольном выборе ординат точек четырехфазного равновесия и в форме линий трехфазного равновесия. Точную p – T -диаграмму можно построить только при наличии данных о равновесных превращениях с участием газовой фазы, причем для определения ординаты точки четырехфазного равновесия достаточно иметь сведения хотя бы об одном трехфазном равно-

веси с участием газа. Линия этого равновесия при пересечении с вертикально расположенной линией равновесия трех конденсированных фаз достаточно точно определяет положение точки четырехфазного равновесия. Таким образом, относительно небольшой объем информации о равновесии в системе в сочетании с термодинамическими правилами построения равновесных диаграмм состояния позволяет представить p - T -диаграмму системы с удовлетворительной для практических целей точностью.

Построение изобарных и изотермических сечений при помощи p - T -диаграммы является более простой и определенной задачей. Сама p - T -диаграмма содержит сведения о температуре и давлении одновариантных реакций и не дает представления о составе равновесных фаз. Для исчерпывающего описания диаграммы состояния необходимо знать составы равновесного газа и конденсированных фаз. Задача построения изобарных и изотермических сечений упрощается, если в определенном интервале температуры, давления и состава можно принять, что газ состоит в основном из легколетучего компонента, т.е. давление в системе равно парциальному давлению легколетучего компонента. В этом случае можно выделить три варианта набора сведений, которые допускают построение изобарных и изотермических сечений с различной степенью точности: 1) наличие только p - T -диаграммы; 2) наличие p - T -диаграммы и изобарного сечения при давлении, когда все фазы системы находятся в конденсированном состоянии; 3) наличие p - T -диаграммы и изобар (или изотерм) растворимости легколетучего компонента в конденсированных фазах системы.

Построим для всех трех вариантов изобарное при давлении p_1 и изотермическое при температуре T_1 сечения p - T -диаграммы рис. 72, б и покажем, в какой мере различна точность построения этих сечений.

В первом варианте необходимо построить схему изобарного сечения только по имеющейся p - T -диаграмме. Изобара p_1 пересекает на p - T -диаграмме рис. 72, б восемь линий трехфазного равновесия. По мере увеличения температуры это линии 4 - 14 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$, 4 - 11 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \delta$, 3 - 16 трехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, 3 - 7 трехфазного равновесия $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, 7 - 8 трехфазного равновесия $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, 8 - 19 трехфазного равновесия $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$.

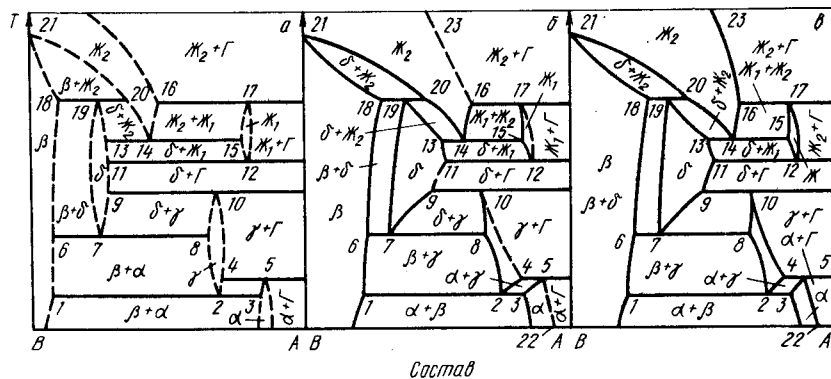


Рис. 73. Изобарные сечения p - T -диаграммы рис. 72, б при давлении p_1 : а - построенное с учетом только p - T -диаграммы; б - с учетом p - T -диаграммы и изобарного сечения рис. 72, а; в - с учетом p - T -диаграммы и изобары растворимости компонента А

$\delta \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$, 8 - 9 трехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \gamma$, а также одновариантную линию 1 - 22 плавления чистого компонента В. Наносим на рис. 73, а на плоскость температура - состав восемь горизонталей безвариантных равновесий (давление постоянно, поэтому одновариантные равновесия трансформируются в безвариантные) при температурах, соответствующих точкам пересечения изобары p_1 с перечисленными выше линиями на p - T -диаграмме рис. 72, б.

На каждой из этих горизонталей должны быть отмечены составы трех равновесных фаз и вся диаграмма температура - состав должна быть разделена на одно- и двухфазные области. Начиним с низких температур. На горизонтали 1 - 2 - 3 (рис. 73, а), температура которой соответствует точке пересечения изобары p_1 и линии 4 - 14 (рис. 72, б), в равновесии находятся α - и β -твердые растворы и промежуточная γ -фаза. Так как α - и β -фазы являются растворами на основе компонентов А и В, то естественно предположить, что эти растворы больше других фаз системы обогащены соответственно компонентами А и В и их составы должны находиться на концах горизонтали 1 - 2 - 3. Кроме того, изобара p_1 пересекает линию плавления компонента В при высокой температуре (рис. 73, а, точка 21), что свидетельствует о наличии на диаграмме температура - состав при всех рассмотренных температурах однофазной области β -твердого раствора, примыкающей к левой оси ординат и, следовательно, точка 1, принадлежащая этой области, должна быть расположена вблизи левой ординаты.

Изобара p_1 на p - T -диаграмме рис. 72, б находится ниже всех линий равновесия компонента А. Это означает, что в представленном на рис. 73, а интервале температур компонент А находится в газообразном состоянии. По условию газ состоит из чистого компонента А, т.е. его состав при всех температурах в равновесии со всеми конденсированными фазами системы задан правой ординатой.

Область твердого раствора на основе компонента А находится на некотором расстоянии от ординаты, соответствующей чистому компоненту А, и отделена от этой ординаты двухфазной областью ($\alpha + \Gamma$).

Кроме β - и α -твердых растворов, в равновесии по горизонтали 1 - 2 - 3 участвует промежуточная γ -фаза. Состав этой фазы обозначаем произвольно точкой 2 в промежутке между точками 1 и 3 на горизонтали 1 - 2 - 3. Так как γ -фаза участвует и в следующих по мере повышения температуры четырех трехфазных равновесиях, то область ее существования должна быть продлена в сторону высоких температур вплоть до горизонтали 9 - 10, соответствующей точке пересечения изобары p_1 на рис. 72, б с линией 3 - 7 трехфазного равновесия $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$.

Положение точек 1, 2 и 3 на горизонтали 1 - 2 - 3 является произвольным в том смысле, что эти точки не соответствуют равновесным составам сосуществующих фаз, однако взаимное расположение этих точек, а также положение этих точек относительно равновесных фаз при других температурах является верным.

С горизонталью 1 - 2 - 3 граничат три двухфазные области: ($\beta + \alpha$), ($\beta + \gamma$) и ($\gamma + \alpha$). Так как γ -фаза существует только при высоких температурах, то двухфазные области с участием этой фазы расположены выше горизонтали 1 - 2 - 3, а двухфазная область ($\beta + \alpha$) - ниже этой горизонтали.

Горизонталь 1 - 2 - 3 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ и прилегающие к ней одно- и двухфазные области полностью оформлены. Приступаем к следующей горизонтали 4 - 5, обозначая трехфазное равновесие $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \delta$. Так как по определению газ состоит из легколетучего компонента А, то один конец этой горизонтали, обозначающий состав газа, как и всех других горизонталей, представляющих равновесие с участием газа, должен лежать на ординате, соответствующей компоненту А.

Область α -фазы на горизонтали 1 - 2 - 3 находится в области γ -фазы, поэтому наиболее вероятно, что и на горизонтали 4 - 5 эти фазы расположены в таком же порядке по возрастанию содержания компонента А.

Точки 4 и 5 равновесных γ - и α -фаз нанесены на горизонталь 4 - 5 с учетом пра-

вильного относительного расположения линий вокруг точек 2, 3, 4 и 5 (все углы вокруг точек трехфазного равновесия должны быть меньше 180°). Следствием правильного относительного расположения точек 2, 3 и 4, 5 является то, что γ - и α -фазы, находящиеся в равновесии по горизонтали 4 – 5, богаче компонентом А, чем те же фазы, находящиеся в равновесии по горизонтали 1 – 2 – 3.

Горизонталь 4 – 5 граничит с тремя двухфазными областями: $(\gamma + \Gamma)$, $(\gamma + \alpha)$ и $(\alpha + \Gamma)$. Фаза α существует только при низких температурах, поэтому области $(\gamma + \alpha)$ и $(\alpha + \Gamma)$ расположены ниже горизонтали 4 – 5; γ -фаза существует и при более высоких температурах, чем температура горизонтали 4 – 5, поэтому двухфазная область $(\gamma + \Gamma)$ расположена выше горизонтали 4 – 5.

Следующее трехфазное равновесие соответствует пересечению изобары p_1 на рис. 72, б с линией 3 – 16 трехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \gamma$. Этому равновесию отвечает горизонталь 6 – 7 – 8 на диаграмме рис. 73, а. Так как области β - и γ -фаз простираются до более высоких температур, чем температуры δ -фазы, то состав равновесной δ -фазы может иметь только промежуточное между ними значение. Отметим этот состав произвольной точкой 7 на горизонтали 6 – 7 – 8. Фаза δ принимает участие и в следующих четырех трехфазных равновесиях при более высоких температурах, поэтому область ее существования простирается от горизонтали 6 – 7 – 8 до горизонтали 18 – 19 – 20 трехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \gamma$.

От горизонтали 6 – 7 – 8 отходят три двухфазных поля: $(\beta + \gamma)$, $(\beta + \delta)$ и $(\delta + \gamma)$. Первое из этих полей направлено в сторону низких, второе и третье – в сторону высоких температур.

Равновесию $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ отвечает горизонталь 9 – 10, нанесенная на диаграмму рис. 73, а при температуре, определяемой точкой пересечения изобары p_1 с линией 3 – 7 на диаграмме рис. 72, б. На одном конце этой горизонтали находится газообразный компонент А; δ - и γ -фазы уже принимали участие в предыдущем равновесии, причем γ -фаза содержала больше компонента А, чем δ -фаза. В таком же порядке эти фазы расположены и на горизонтали 9 – 10. Исходя из соображений геометрической термодинамики точки 8 и 10 сдвинуты вправо относительно точек 7 и 9, что означает обогащение δ - и γ -фаз, участвующих в равновесии $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, легколетучим компонентом А по сравнению с составом этих же фаз, участвующих в равновесии $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \gamma$.

Две двухфазные области $(\delta + \gamma)$ и $(\gamma + \Gamma)$ простираются вниз, а двухфазная область $(\delta + \Gamma)$ – вверх от горизонтали 9 – 10.

Горизонталь 11 – 12 соответствует пересечению изобары p_1 с линией 7 – 8 трехфазного равновесия $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ на рис. 72, б. Один из концов этой горизонтали представляет состав газа, другой – состав δ -фазы. Жидкость J_1 должна занимать промежуточное по составу значение между газом и δ -фазой. Обозначим состав жидкости точкой 12 на горизонтали 11 – 12 и продолжим область жидкости до горизонтали 16 – 17, так как она принимает участие и в этом равновесии.

На горизонтали 13 – 14 – 15 (точка пересечения изобары p_1 с линией 8 – 19 на рис. 72, б) в равновесии находятся δ -фаза и две жидкости J_1 и J_2 . Обе жидкости должны быть богаче компонентом А, чем δ -фаза. Кроме того, как следует из p – T -диаграммы рис. 72, б, жидкость J_1 представляет собой раствор на основе компонента А, а жидкость J_2 – раствор на основе компонента В. Поэтому на горизонтали 13 – 14 – 15 фазы должны располагаться по мере возрастания содержания компонента А в следующем порядке: $\delta \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons J_1$. Это же относительное содержание компонентов в жидкостях J_1 и J_2 определяет расположение фаз и на горизонтали 16 – 17 равновесия $J_1 \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \Gamma$ (точка пересечения изобары p_1 с линией 8 – 9 на рис. 72, б).

Между горизонталями 13 – 14 – 15 и 16 – 17 находится двухфазная область $(J_1 + J_2)$, выше горизонтали 16 – 17 – двухфазная область $(J_2 + \Gamma)$ и ниже двухфазная область $(J_1 + \Gamma)$.

Наконец, последняя горизонталь 18 – 19 – 20 (точка пересечения изобары p_1 с линией 2 – 20 на рис. 72, б) соединяет составы уже нанесенных на схему трех однофазных областей существования: β , δ и J_2 .

Все, что было сказано выше об относительно произвольном положении точек, указывающих равновесные составы фаз на горизонтали 1 – 2 – 3, справедливо и для точек равновесных составов на других горизонталях. Границы однофазных и двухфазных областей на схеме рис. 73, а обозначены пунктиром, так как составы фаз в двухфазном равновесии не определены в той же степени, как и в трехфазном.

Схема рис. 73, а удовлетворяет всем формальным требованиям строения диаграмм состояния второго типа (однофазные поля не граничат друг с другом; к каждой горизонтали примыкают три двухфазные области; границы однофазных областей после продолжения за точку пересечения попадают в двухфазные области и т.д.).

Можно убедиться, что схема рис. 73, а является единственно возможным вариантом изобарного сечения при давлении p_1 , любой другой порядок чередования фаз на линиях трехфазного равновесия приведет к нарушению термодинамических правил построения диаграмм состояния.

Таким образом, при наличии только p – T -диаграммы состояния можно построить для любого давления схему изобарного сечения, на которой будут точно указаны число безвариантных равновесий (двух- и трехфазных), чередование фазовых полей и относительное содержание компонентов во всех фазах. Состав равновесных фаз и границы фазовых полей на таких схемах нанесены ориентировочно.

Во втором варианте необходимо построить изобарное сечение по p – T -диаграмме состояния и изобарному сечению при давлении, когда все фазы системы находятся в конденсированном состоянии. Построим изобарное сечение при том же давлении p_1 (рис. 72, б), если известно изобарное сечение рис. 72, а, соответствующее давлению, при котором в равновесии нет газовой фазы. За основу изобарного сечения при давлении p_1 примем диаграмму рис. 72, а, на которой изображено равновесие конденсированных фаз.

Если изобара p_1 пересекает на p – T -диаграмме какую-либо линию одновариантного равновесия конденсированных фаз, это означает, что давление p_1 при температуре одновариантного равновесия выше равновесного давления газа над этими фазами (в противном случае в равновесии участвовала бы газовая фаза). Так как по условию давление в рассматриваемых пределах не влияет на равновесие конденсированных фаз, то температура этого равновесия и составы участвующих в нем фаз сохранятся постоянными и при более низких давлениях, вплоть до давления, соответствующего точке одновариантного равновесия с участием газовой фазы.

Таким образом, области диаграммы состояния рис. 72, а и изобарного сечения при давлении p_1 (рис. 73, б), примыкающие к тем трехфазным равновесиям конденсированных фаз, которые пересекаются в p – T -диаграмме рис. 72, б изобарой p_1 , должны быть идентичны.

На p – T -диаграмме рис. 72, б изобара p_1 пересекает линии равновесия трех конденсированных фаз: 4 – 14 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$), 3 – 16 ($\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$), 8 – 19 ($\delta \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons J_2$), 2 – 20 ($\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons J_2$). В соответствии с этим на рис. 73, б горизонтали 1 – 2 – 3, 6 – 7 – 8, 13 – 14 – 15 и 18 – 19 – 20 занимают такое же положение на изобарном сечении, как и соответствующие им горизонтали 19 – 18 – 17, 15 – 14 – 13, 5 – 6 – 7 и 3 – 4 – 2 на диаграмме рис. 72, а. Такими же остаются составы равновесных фаз и границы одно- и двухфазных областей равновесия. Эти границы на диаграмме рис. 73, б обозначены сплошными линиями.

Изобара p_1 находится ниже кривых равновесия чистого компонента А (рис. 72, б), поэтому на изобарном сечении рис. 73, б в отличие от изобарного сечения рис. 72, а нет фазовых превращений компонента А – при всех рассматриваемых температурах компонент А находится в газообразном состоянии.

Изобара p_1 расположена ниже точек 7 и 9 безвариантных равновесий $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons \Gamma$ и $J_1 \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \Gamma$ на диаграмме рис. 72, б, вследствие этого она не пересе-

кает линий одновариантного равновесия 7 - 8 и 9 - 21 и на диаграмме рис. 73, б отсутствуют горизонтали равновесия $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Ж$ и кривая расслоения жидкости $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2$, имеющиеся на изобарном сечении рис. 72, а.

Вместо равновесия $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Ж_1$ на диаграмме рис. 73, б при температурах, соответствующих точкам пересечения изобары p_1 с линиями 3 - 7 и 7 - 8, на p - T -диаграмме состояния рис. 72, б появляются горизонтали 9 - 10 и 11 - 12 трехфазных равновесий $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Г$ и $\delta \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Г$. Составы участвующих в этих равновесиях γ - и δ -фаз определяются пересечением горизонталей 9 - 10 и 11 - 12 рис. 73, б с линиями 14 - 11, 13 - 10 и 5 - 11, 7 - 9 на рис. 72, а. Другими словами, на диаграмме рис. 72, а состав равновесной δ -фазы задан точкой 11, а γ -фазы - точкой 10. На диаграмме рис. 73, б состав равновесной γ -фазы, участвующей в трехфазном равновесии $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Г$, лежит на кривой 13 - 10 рис. 73, а и определяется пересечением этой кривой с изотермой, заданной точкой пересечения изобары p_1 с линией 3 - 7 на p - T -диаграмме рис. 72, б, т.е. γ -фаза в точке 10 на диаграмме рис. 73, б содержит больше компонента А, чем γ -фаза в точке 10 на диаграмме рис. 72, а.

То же самое можно сказать и о составе равновесной δ -фазы. На рис. 73, б состав δ -фазы, участвующей в трехфазных равновесиях $\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Г$ и $\delta \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Г$ обозначенный точками 9 и 11, объединен компонентом А по сравнению с составом δ -фазы, равновесной с γ -фазой и жидкостью $Ж_1$ и обозначенной точкой 10 на диаграмме рис. 72, а.

Границы двухфазных областей ($\gamma + Г$) и ($\delta + Г$) на рис. 73, б показаны пунктиром, так как находящиеся в равновесии с газом δ - и γ -фазы содержат меньше легколетучего компонента А, чем предельно насыщенные фазы, а точное содержание компонента А в этих фазах при наличии только диаграмм состояния рис. 72, а, б определить нельзя.

Изобара p_1 пересекает на p - T -диаграмме рис. 72, б, кроме линий 3 - 7 и 7 - 8, еще две линии трехфазного равновесия с участием газа. При низкой температуре это линия 4 - 11 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Г$ и при высокой температуре линия 8 - 9 равновесия $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$. На изобарном сечении рис. 73, б этим равновесиям соответствуют горизонтали 4 - 5 и 16 - 17, причем наличие последнего из этих равновесий на диаграмме рис. 73, б объясняет отсутствие на этой диаграмме критической точки расслоения двух жидкостей.

Состав α - и γ -фаз, участвующих в равновесии $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Г$, определяется пересечением изотерм при температуре горизонталей 4 - 5 рис. 73, б с линиями 18 - 16 и 17 - 16 на диаграмме рис. 72, а. Эти фазы при давлении p_1 не являются предельно насыщенными компонентом А и содержат меньше легколетучего компонента, чем предельно насыщенные фазы, составы которых заданы точками 17 и 18 на диаграмме рис. 72, а. Граница 5 - 22 двухфазной области ($\alpha + Г$), как и рассмотренные выше границы 10 - 4 и 11 - 9, нанесена ориентировочно пунктиром.

Состав жидкостей $Ж_1$ и $Ж_2$, участвующих в равновесии $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$, определяется пересечением изотермы, соответствующей температуре горизонталей 16 - 17 рис. 73, б, с линиями 6 - 8 и 6 - 7, ограничивающими область расслоения на рис. 72, а. Границы двухфазных областей ($Ж_2 + Г$) и ($Ж_1 + Г$) также нанесены пунктиром, а участвующие в этих двухфазных равновесиях жидкости $Ж_1$ и $Ж_2$ не являются предельно насыщенными компонентом А.

Пунктирная линия с участием горизонталей на рис. 73, б (линия 23 - 16 - 17 - 12 - 22 - 9 - 10 - 4 - 5 - 22) представляет собой изобару при давлении p_1 растворимости компонента А в конденсированных фазах системы. Слева от этой изобары диаграммы рис. 73, б и 72, а полностью совпадают, справа находятся двухфазные области равновесия конденсированных фаз с газом.

Изобарные сечения становятся полностью определенными (см. рис. 72, в) при наличии набора изобар (изотерм) растворимости компонента А во всем изображенном интервале температур, давления и концентрации. Допустим, что набор таких изобар измерен экспериментально (рис. 74). Набор изобар (изотерм) растворимос-

ти компонента А во всех конденсированных фазах, если измерения проведены в широком диапазоне значений давления, температуры и концентрации, содержит наиболее полную информацию о равновесии в системе. По этим данным можно построить проекцию линий максимальной растворимости, для чего следует провести линии через точки перегибов на изобарах, как это сделано пунктиром на рис. 74.

Однако если диаграммы рис. 72, а и б получены способами, не зависящими от способа получения диаграммы на рис. 74, то с их помощью также можно сделать

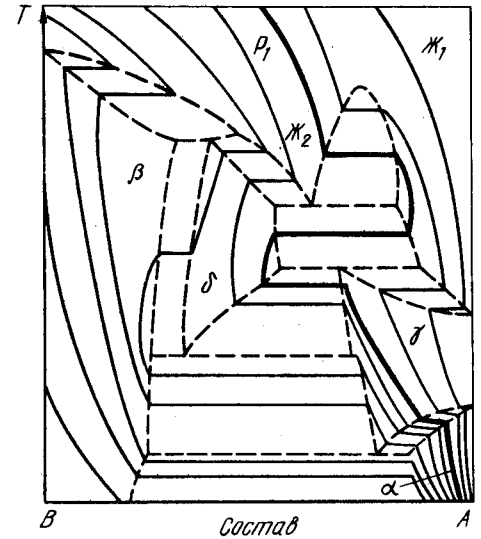


Рис. 74. Изобары растворимости компонента А в конденсированных фазах системы, p - T -диаграмма которой изображена на рис. 72, б

некоторые выводы о характере расположения изобар на рис. 74, хотя полностью построить изобары на их основе невозможно.

Располагая p - T -диаграммой состояния рис. 72, б, можно, например, утверждать, что с уменьшением температуры изобары на рис. 74 из области β -твердого раствора могут переходить в область γ -фазы и α -твердого раствора и не могут переходить в область δ -фазы. Это следует из того, что на p - T -диаграмме состояния рис. 72, б изобары могут одновременно пересекать пары линий трехфазных равновесий 1 - 2 ($\beta \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$), 4 - 6 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Г$) и 1 - 2 ($\beta \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$), 4 - 3 ($\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Г$) и не могут одновременно пересекать линии трехфазного равновесия 1 - 2 и 2 - 3 ($\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Г$). Последнее было бы возможно только в том случае, если бы линия 2 - 3 была направлена из точки четырехфазного равновесия 2 не в сторону высоких, как было показано на рис. 72, б, а в сторону низких давлений. Принятое на p - T -диаграмме взаимное расположение линий трехфазного равновесия свидетельствует о том, что при снижении температуры изобары из δ -области могут попадать в γ -область либо непосредственно, либо пройдя предварительно через β -область.

Если бы на p - T -диаграмме рис. 72, б линия 2 - 3 равновесия $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Г$ имела максимум, то некоторые изобары пересекали бы эту линию на рис. 72, б дважды, а на рис. 74 эти изобары попадали бы из δ -области в β -область, а затем обратно в δ -область.

Из области $Ж_1$ изобары на рис. 74 могут попадать при снижении температуры как в область δ -фазы, так и в область γ -фазы, но не могут попадать в область α -фазы.

Это объясняется тем, что точка 7 четырехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$ на диаграмме рис. 72, б находится выше точки 8 четырехфазного равновесия $\delta \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$, а кривая 8 - 9 равновесия $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$ направлена в сторону высоких давлений. Это приводит к возможности в определенном интервале давлений одновременного пересечения изобарными линиями трехфазного равновесия 3 - 7 ($\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$), 7 - 8 ($\delta \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$) и 8 - 9 ($Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$), что и объясняет рассмотренную выше последовательность перехода изобар из области $Ж_1$.

Для построения изобарного сечения при давлении p_1 нужна всего одна изобара при этом давлении или набор изотерм. На рис. 74 изобара p_1 выделена толстой линией. Заменяя этой линией пунктирную линию на рис. 73, б, получаем законченную и полностью определенную диаграмму состояния рис. 73, в. На изобарном сечении рис. 73, в составы всех равновесных фаз и границы областей гомогенности имеют вполне определенные значения.

Последовательность рис. 73, а, б и в иллюстрирует переход от схемы изобарного сечения к его точному изображению при увеличении информации о равновесном состоянии системы. Эти же рисунки вместе с рис. 72, а и б показывают, как на любой стадии экспериментального исследования можно извлекать с использованием термодинамических представлений максимальную информацию о равновесии в системе.

Последовательный переход от схемы к точному изображению равновесия виден и на рис. 75, а - в, на которых представлены три варианта изотермического (при температуре T_1 на рис. 72, а) сечения системы.

На рис. 75, а показан первый вариант, полученный только с использованием p - T -диаграммы состояния рис. 72, б. Изотерма T_1 пересекает на p - T -диаграмме три линии трехфазных равновесий: 8 - 9 ($Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 8 - 2 ($\delta \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 3 - 2 ($\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$). Точками пересечения на рис. 75, а соответствуют три горизонтали трехфазных безвариантных равновесий (температура постоянна и одновариантные равновесия трансформируются в безвариантные). При низком давлении, соответствующем пересечению изотермы T_1 с линией 3 - 2 трехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$, δ -фаза разлагается на β -твердый раствор и газ. При этом δ -фаза содержит меньше компонента В, чем β -твердый раствор, так как выделяющийся газ по условию представляет собой чистый компонент А. Поэтому на горизонтали 3 - 4 - 5 точка 4 равновесного состава δ -фазы находится правее точки 3 равновесного состава β -твердого раствора, хотя обе точки нанесены на горизонталь 3 - 4 - 5 произвольно.

При давлении, соответствующем точке пересечения изотермы T_1 с линией 8 - 2 на p - T -диаграмме рис. 72, б, жидкость $Ж_1$ разлагается на δ -фазу и газ. Так как при этом жидкость $Ж_1$ обедняется компонентом А, то ее равновесный состав, определяемый на горизонтали трехфазного равновесия $\delta \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$ точкой 7, находится правее равновесного состава δ -фазы (точка б).

При еще более высоком давлении (точка пересечения изотермы T_1 с линией трехфазного равновесия $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$ на p - T -диаграмме рис. 72, б) жидкость $Ж_1$ разлагается на жидкость $Ж_2$ и газ. При этом на горизонтали 9 - 10 - 11 безвариантного равновесия точка 10 состава равновесной жидкости $Ж_1$ находится правее точки 9 состава равновесной жидкости $Ж_2$.

На изотермическом сечении рис. 75, а точными являются только значения давления безвариантных равновесий, последовательность разложения фаз и относительное содержание в них компонентов А и В. Состав участвующих в двух- и трехфазных равновесиях фаз остается неопределенным.

Второй вариант изотермического сечения рис. 75, б построен с учетом p - T -диаграммы и наличия изобарного сечения рис. 72, а. На диаграмме состояния рис. 75, б тот же порядок расположения фаз и те же значения давления разложения, что и на диаграмме состояния рис. 75, а. Уточнения, внесенные в изотермическое сечение с использованием изобарного сечения рис. 72, а, заключаются в точном определении границ одно- и двухфазных областей равновесия конденсированных фаз и составов фаз, участвующих в трехфазных равновесиях. Границы областей гомогеннос-

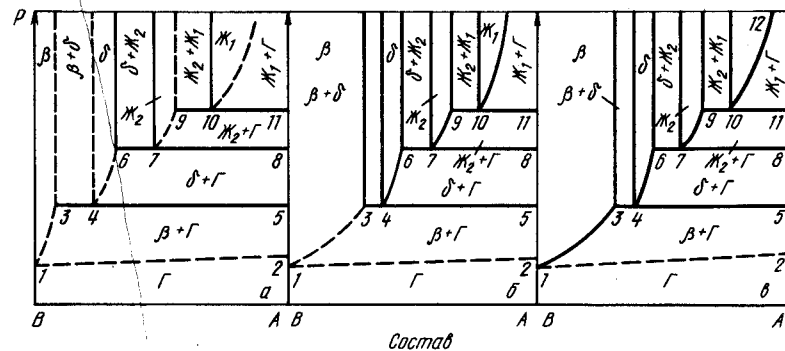


Рис. 75. Изотермическое сечение p - T -диаграммы рис. 72, б при температуре T_1 , построенное с учетом только p - T -диаграммы (а), p - T -диаграммы и изобарного сечения рис. 72, а (б), p - T -диаграммы и изобар растворимости компонента А (в)

ти определяются точками пересечения изотермы с линиями, разделяющими фазовые области на изобарном сечении рис. 72, а.

В трехфазном равновесии по горизонтали 3 - 4 - 5 участвуют две конденсированные фазы: β и δ . Составы этих фаз отличаются от предельно насыщенных легколетучим компонентом А и задаются пересечением изотермы T_1 на рис. 72, а с линиями 15 - 3 и 14 - 4, ограничивающими область двухфазного равновесия (β - и δ -фаз). При давлении ниже горизонтали 3 - 4 - 5 β -фаза находится в равновесии с газом и содержит тем меньше компонента А, чем ниже давление. Так как изобарное сечение рис. 72, а не содержит сведений о равновесном давлении компонента А в пределах области гомогенности β -твердого раствора, то линия 1 - 3, ограничивающая область гомогенности β -твердого раствора, находящегося в равновесии с газом, нанесена ориентировочно пунктиром. Состав равновесного газа в двухфазной области ($\beta + \Gamma$) задается линией 1 - 2. Если принять, что газ состоит из чистого компонента А, то эта линия должна быть горизонтальной. Так как по условию давление не оказывает влияния на равновесие конденсированных фаз, то границы всех двухфазных областей равновесия конденсированных фаз должны быть вертикальными. В частности, составы β - и δ -фаз, находящихся в равновесии друг с другом, будут постоянными при давлениях выше горизонтали 3 - 4 - 5.

В трехфазном равновесии по горизонтали 6 - 7 - 8 участвуют две конденсированные фазы: δ и $Ж_2$. Составы этих фаз определяются точками пересечения изотермы T_1 с кривыми 4 - 5 и 2 - 6, ограничивающими на диаграмме состояния рис. 72, а двухфазную область ($\delta + Ж_2$). При давлении ниже горизонтали 6 - 7 - 8 (см. рис. 75, б) δ -фаза находится в равновесии с газом и содержит меньше компонента А, чем в точке б, а при давлении выше этой горизонтали δ -фаза находится в равновесии с жидкостью $Ж_2$, состав ее постоянен и соответствует составу в точке б. При давлении выше горизонтали 6 - 7 - 8 жидкость $Ж_2$ состава точки 7 находится в равновесии с δ -фазой, а более богатая компонентом А жидкость $Ж_2$ находится в равновесии с газом.

Наконец, в трехфазном равновесии по горизонтали 9 - 10 - 11 участвуют жидкости $Ж_1$ и $Ж_2$, составы которых определяются пересечением изотермы T_1 с кривой 6 - 7 - 8 расслоения жидкости на диаграмме состояния рис. 72, а. При давлении выше горизонтали 9 - 10 - 11 состав жидкости $Ж_1$, находящейся в равновесии с

жидкостью J_2 , остается неизменным, а жидкость J_1 , находящаяся в равновесии с газом, обогащается компонентом А при повышении давления. В целом на изотермическом сечении рис. 75; б неопределенными остаются только составы фаз, равновесных с газом.

Этой неопределенности лишено изотермическое сечение рис. 75, в. На этом рисунке границы растворимости компонента А в конденсированных фазах, равновесных с газом, нанесены с использованием изобар рис. 74. Для определения положения линии 1 – 3 на рис. 75, в приведем на рис. 74 изотерму при температуре T_1 ; определим состав точек пересечения изотермы с изобарами в области β -твердого раствора, соответствующими различным давлениям. Обратная зависимость, т.е. зависимость равновесного давления газа от состава β -твердого раствора, и представляет линию 1 – 3 на рис. 75, в. Следует отметить, что точность построения этой линии тем выше, чем большее число изобар экспериментально определено в области β -твердого раствора, так как каждая изобара дает только одну точку для построения кривой 1 – 3.

Подобным же образом определяем положение на рис. 75, в линий 4 – 6, 7 – 9 и 10 – 12 двухфазных областей равновесий ($\delta + \Gamma$), ($J_2 + \Gamma$) и ($J_1 + \Gamma$). Ломаная линия 1 – 3 – 4 – 6 – 7 – 9 – 10 – 12 на рис. 75, в представляет собой изотерму растворимости компонента А в конденсированных фазах системы при температуре T_1 . Тем же образом, как из набора изобар была получена одна изотерма T_1 , могут быть получены и другие изотермы, т.е. набор изобар может быть преобразован в набор изотерм, и наоборот. Но если экспериментально измерена только одна изобара, то с ее помощью можно построить только одно изобарное сечение и ни одного изотермического, а если измерена только одна изотерма, то можно построить только одно изотермическое сечение и ни одного изобарного.

Выше была рассмотрена возможность построения изобарных и изотермических сечений при трех различных уровнях информации о равновесии: наличии только p – T -диаграммы состояния; наличии p – T -диаграммы состояния и изобарного сечения; наличии набора изобар (изотерм) растворимости легколетучего компонента во всех фазах системы. Аналогичные построения можно провести, если во втором случае будем располагать экспериментально построенным не изобарным, а изотермическим сечением.

Таким образом, следует еще раз подчеркнуть, что все построения действительны только при соблюдении двух условий: в рассматриваемом интервале значений давление не оказывает влияния на равновесие конденсированных фаз; газовая фаза состоит практически полностью из легколетучего компонента. Эти условия наилучшим образом выполняются в большинстве систем металл – газ, а также в ряде других систем для ограниченных значений давления, температуры и составов. При невыполнении указанных условий при построении диаграмм состояния должно учитываться влияние давления на равновесие конденсированных фаз и изменение состава газовой фазы с изменением температуры и давления.

Особо следует остановиться на системах, газовая фаза которых состоит не только из атомов А и В, но и из ассоциатов разного состава. К таким относятся системы многих металлов с кислородом, серой, фосфором, теллуром и другими металлоидами. Для построения p – T -диаграмм таких систем необходимо располагать сведениями о температурной зависимости общего равновесного давления пара для разных составов, а для построения изобарных и изотермических сечений, μ – T -диаграмм – сведениями о составе пара при различных температурах и различных составах конденсированных фаз.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов / Пер. с англ. Под ред. И.И. Новикова, И.Л. Рогельберга. – М.: Metallurgizdat, 1962. Т. 1, 2. – 1488 с.
2. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов / Пер. с англ. Под ред. И.И. Новикова, И.Л. Рогельберга. – М.: Metallurgiya, 1970. Т. 1, 2. – 928 с.
3. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов / Пер. с англ. Под ред. И.И. Новикова, И.Л. Рогельберга. – М.: Metallurgiya, 1973. – 760 с.
4. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Наука, 1959. Т. 1. – 756 с.; 1962. Т. 2. – 982 с.; Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Наука, 1976. Т. 3. – 814 с.; 1979. Т. 4. – 567 с.
5. Алисова С.П., Будберг П.Б. Диаграммы состояния металлических систем (Ежегодники с 1955 г.). – М.: Изд. ВИНТИ, 1955 – 1976.
6. Vogel R. Die Heterogenen Gleichgewichte. Z. bearb. Aufl. Leipzig. Geest und Pötzig, 1959. – 728 S.
7. Млодзеевский А.Б. Теория фаз. – М.: ОНТИ, 1937. – 121 с.; Геометрическая термодинамика. – М.: Изд. МГУ, 1956. – 91 с.
8. Древинг В.П., Калашников Я.А. Правило фаз с изложением основ термодинамики. – М.: Изд. МГУ, 1964. – 455 с.
9. Gilles P. Application of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Processes. Ed. G. R. Fittlerer, N. Y. Gordon and Breach, 1967. – 582 p.
10. Левинский Ю.В. Диаграмма состояния металлов с газами. – М.: Metallurgiya, 1975. – 295 с.; p – T – x -диаграммы состояния двухкомпонентных систем. – М.: Metallurgiya, 1982. – 111 с.
11. Pelton A.D., Schmalzried H. // Metallurg. Trans. 1973. V. 4. P. 1393 – 1407.
12. Pelton A.D., Thompson W.T. // Progress in Solid State Chemistry II. 1975. V. 10. P. 119 – 155.
13. Карпельянц М.Х. Химическая термодинамика. Изд. 3-е. – М.: Химия, 1975. – 582 с.
14. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. – Л.: Изд. ЛГУ, 1967. Вып. 1, 2. – 482 с.
15. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. – М.: Изд. МГУ, 1974. – 364 с.
16. Вигдорovich В.Н. – ЖФХ. 1962. Т. 36. № 2. С. 332 – 335.
17. Левинский Ю.В. – ЖФХ. 1974. Т. 48. № 7. С. 1818 – 1820.
18. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. / Пер. с англ. Под ред. И.Л. Аптекаря и А.Я. Шиняева. – М.: Мир, 1972. – 326 с.
19. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. Пер. с англ. – М.: Metallurgizdat, 1960. – 376 с.
20. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. – 342 с.
21. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. Пер. с англ. – М.: Мир, 1964. – 548 с.
22. Кожеуров В.А. Статистическая термодинамика. – М.: Metallurgiya, 1975. – 175 с.

СЕРЕБРО – КИСЛОРОД

В системе Ag – O достоверно установлено существование только одного оксида: Ag₂O, обладающего кубической решеткой с параметром $a = 0,4727$ нм. Сведения о других оксидах серебра (Ag₄O₃, AgO, Ag₂O₃) очень противоречивы. Они нестабильны, быстро разлагаются и, возможно, могут существовать только в неравновесных условиях [1]. Поэтому ниже будут рассмотрены равновесия только твердых и жидких растворов кислорода в Ag, оксида Ag₂O и газа.

Растворимость кислорода в твердом серебре мала, причем минимальная растворимость соответствует температуре 400 °С, а при комнатной температуре растворимость, вероятно, выше, чем при 900 °С. Такое anomальное явление можно объяснить тем, что при высоких температурах твердый раствор кислорода в серебре находится в равновесии с газообразным кислородом, а при низких – с оксидом Ag₂O [2].

Растворимость кислорода в твердом и жидком серебре в зависимости от температуры и давления может быть выражена уравнениями [3]:

$$\lg c_{O} [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{O_2} - 1,67 - 2590/T \quad (400 - 900 \text{ } ^\circ\text{C});$$

$$\lg c_{O} [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{O_2} - 2,80 - 780/T \quad (1000 - 1200 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Предельная растворимость кислорода в твердом серебре равна [3 – 5]:

$$\lg c_{O, \text{max}} [\% \text{ (ат.)}] = 4,07 - 4090/T \quad (400 - 900 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

В работах [6 – 9] и в ряде ранних работ [1 – 3] исследовано влияние содержания кислорода на понижение температуры плавления серебра. В табл. 2 представлены параметры (температура, давление кислорода, состав жидкой фазы) равновесия реакции $Ag \rightleftharpoons \Gamma \rightleftharpoons Ж$ в интервале давлений от $2,5 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^7$ Па и температур от 762 до 923 °С.

В более широком интервале температур и давлений условия равновесия этой реакции характеризуются кривой 1 – 2 рис. 76 [2]. Точка 2 на рис. 76 соответствует четырехфазному равновесию $Ag \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Ag_2O \rightleftharpoons \Gamma$. Координаты этой точки составляют $t = 507$ °С, $p = 4,14 \cdot 10^7$ Па [1], а по более поздним и точным данным, $t = 530$ °С, $p = 5,3 \cdot 10^7$ Па [9]. Жидкость в точке четырехфазного равновесия содержит 0,22 мольных доли кислорода.

Равновесное давление над смесями серебра и его оксида исследовано в нескольких работах, данные которых согласуются друг с другом, а суммарные результаты их представлены на рис. 77 [2]. Для аналитического выражения изображенной на рис. 77 зависимости предложено уравнение [5]

$$\lg p_{O_2} (\text{Па}) = -2996,83/T + 11,48773.$$

Таблица 2. Значения равновесного давления кислорода, температуры и состава жидкой фазы реакции $Ag \rightleftharpoons \Gamma \rightleftharpoons Ж$ [9]

Давление кислорода, Па $\times 10^{-5}$	Температура, °С	Мольная доля кислорода в жидкой фазе	Давление кислорода, Па $\times 10^{-5}$	Температура, °С	Мольная доля кислорода в жидкой фазе
2,5	923	0,0314	30	846	0,0815
4	915	0,0403	36	836	0,0896
9	895	0,0529	45	822	0,0972
16	875	0,0686	60	802	0,107
20	866	0,0714	80	781	0,119
25	865	0,0796	100	762	0,129

Минимальное давление кислорода, при котором серебро начинает плавиться, представлено кривой 1 – 2 рис. 76. Этому давлению соответствует минимальное содержание кислорода в расплаве. Увеличение давления кислорода приводит к увеличению его содержания в расплаве при постоянной температуре. При температурах 950 и 1050 °С закон Сиверса соблюдается при растворении кислорода в серебре только до давления $1 \cdot 10^5$ Па [9]. В этом интервале давлений поведение жидких растворов характеризуется изоконцентрами, рис. 78 [10].

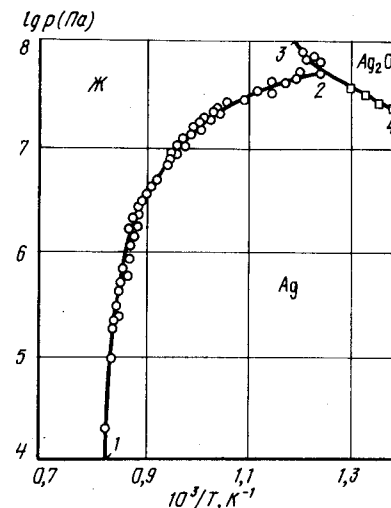


Рис. 76. Условия равновесия в системе Ag – O [2]

Увеличение давления кислорода должно приводить в конечном счете к получению насыщенного при данной температуре расплава. Однако необходимые для этого давления очень велики. Экспериментально такие давления были достигнуты для узкого интервала температур в работе [9] (кривая 2 – 3 рис. 76). В области темпе-

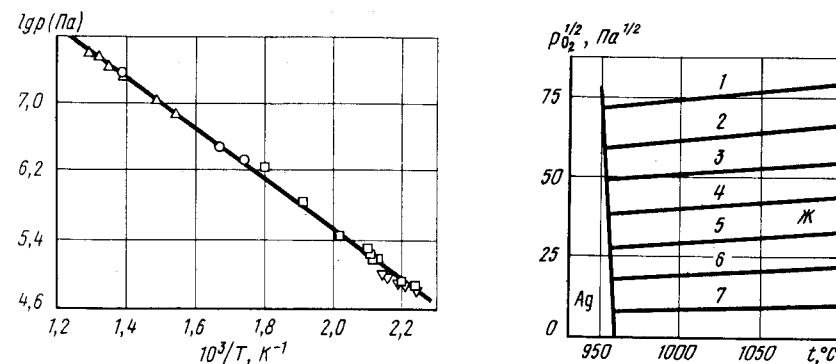


Рис. 77. Зависимость равновесного давления кислорода от температуры над смесью твердого раствора кислорода в серебре с оксидом Ag₂O [2]

Рис. 78. Изоконцентраты жидких растворов кислорода в серебре (мольные доли кислорода) [10]:
 1 – $7 \cdot 10^{-3}$; 2 – $6 \cdot 10^{-3}$; 3 – $5 \cdot 10^{-3}$; 4 – $4 \cdot 10^{-3}$; 5 – $3 \cdot 10^{-3}$; 6 – $2 \cdot 10^{-3}$; 7 – $1 \cdot 10^{-3}$

ратуры 560 °С и давления кислорода $7,5 \cdot 10^7$ Па в равновесии с насыщенным кислородом расплав находится твердый оксид серебра. Экстраполяция кривой 2 – 3 рис. 76 до состава, отвечающего чистому оксиду, дает приблизительные значения температуры плавления и равновесного давления кислорода в точке плавления Ag_2O : 1000 °С и 10^9 Па.

Обзор работ по диссоциации оксидов серебра дан в монографии [11]. Равновесный газ над оксидом Ag_2O состоит практически из чистого кислорода, поэтому в дальнейшем общее давление газа над сплавами $\text{Ag} - \text{O}$ принято равным парциальному давлению кислорода.

Уточненный по сравнению с [1] вариант $p - T$ -диаграммы системы $\text{Ag} - \text{O}$ приведен в монографии [2] (рис. 79).

Кривые 1 – 2 и 2 – 3 давления пара над чистым твердым и жидким серебром построены по данным обзора [12] и работ [13, 14]. Кривая 2 – 9 представляет плавление серебра. Давление увеличивает температуру плавления серебра, по данным [15], при $6 \cdot 10^8$ до 1315 °С, а по данным [16], при $6,5 \cdot 10^8$ до 1292 °С. Начальная величина $d T_{пл}/d p = 6 \cdot 10^{-8}$ град/Па [17].

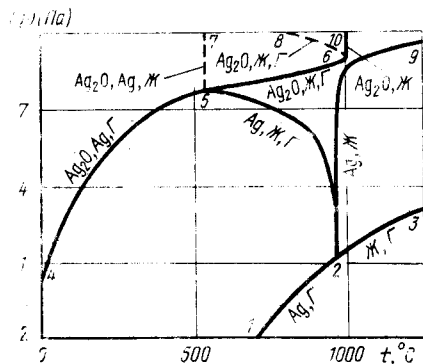


Рис. 79. $p - T$ -диаграмма состояния системы $\text{Ag} - \text{O}$ [2]

Координаты точки 5 четырехфазного равновесия $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Г}$ приняты следующими: $t = 530$ °С, $p = 5,3 \cdot 10^7$ Па [9]. Кривая 2 – 5 трехфазного равновесия $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$ построена по экспериментальным данным [9], кривая 4 – 3 трехфазного равновесия $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Г}$ с использованием данных рис. 76. Кривая 5 – 7 плавления эвтектики $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}$ нанесена ориентировочно. Кривая 5 – 6 трехфазного равновесия $\text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$ экспериментально исследована при относительно низких температурах и давлениях до $7,5 \cdot 10^7$ Па [9]. Точка 6 равновесия Ag_2O с жидкостью и газом находится при температуре ~ 1000 °С и давлении 10^9 Па [9]. Кривые 6 – 8 равновесия Ag_2O с газом и богатой кислородом жидкостью, а также кривая 6 – 10 плавления Ag_2O нанесены ориентировочно.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы $\text{Ag} - \text{O}$ при давлении $7,5 \cdot 10^7$ Па показано на рис. 80, а. Изобара $p = 7,5 \cdot 10^5$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме кривые трехфазных равновесий 5 – 7 ($\text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ж}$) и 5 – 6 ($\text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$) при температурах ~ 530 и ~ 540 °С. Этим температурам на рис. 80, а соответствуют две горизонтали безвариантных реакций. Области гомогенности твердого раствора кислорода в серебре и оксида Ag_2O малы и на диаграмме не обозначены. Содержание кислорода в эвтектической точке равно ~ 4 % (по массе), а температурная зависимость состава жидкости, равновесной с твердым серебром, определена по данным, приведенным в табл. 2. Составы предельно насыщенной кислородом жид-

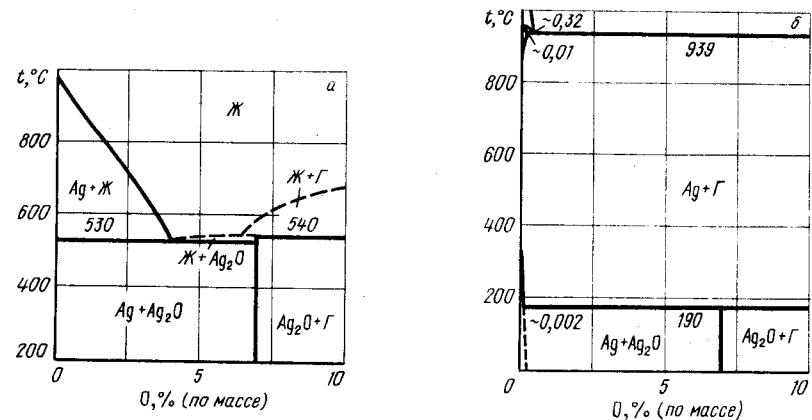


Рис. 80. Изобарные сечения диаграммы состояния системы $\text{Ag} - \text{O}$ при давлениях $7,5 \cdot 10^7$ Па (а) и 10^5 Па (б)

кости экспериментально не изучены, поэтому соответствующие кривые на рис. 80, а нанесены пунктиром.

Изобарное сечение при давлении 10^5 Па показано на рис. 80, б.

Оно полностью идентично с изобарным сечением при том же давлении, приведенном в работе [18]. Реакция образования жидкости из твердого кислорода в серебре и кислорода имеет место при температуре 939 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 2 – 5 на $p - T$ -диаграмме). Образующаяся по этой реакции жидкость содержит 0,32 % О (по массе). С увеличением температуры растворимость

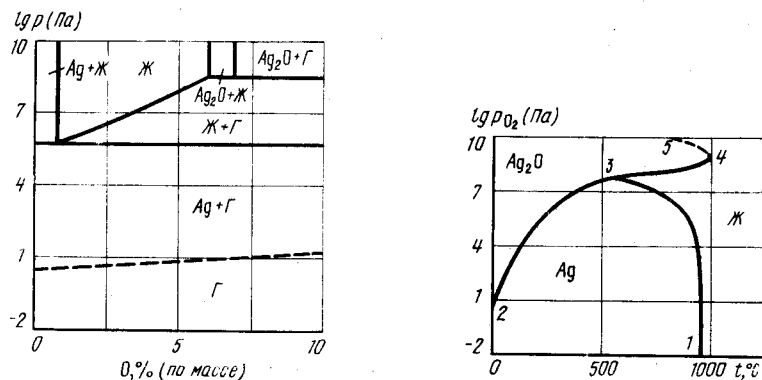


Рис. 81. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{Ag} - \text{O}$ при температуре 900 °С

Рис. 82. $p_{\text{O}_2} - T$ -диаграмма состояния системы $\text{Ag} - \text{O}$ ($p_{\text{O}_2} \geq 10^{10}$ Па)

кислорода в жидком серебре уменьшается в соответствии с приведенным выше уравнением. Оксид серебра Ag_2O разлагается на твердый раствор кислорода и газ при температуре $190^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 4 - 5 на $p - T$ -диаграмме).

Изобарные сечения диаграммы состояния системы $Ag - O$ при более низких давлениях вплоть до 10 Па будут отличаться от диаграммы рис. 80, б только положением горизонталей безвариантных равновесий: с понижением давления реакция разложения Ag_2O будет проходить при более низких температурах, а реакция образования жидкости - при более высоких. При давлении ниже 10 Па жидкость в системе серебро - кислород не образуется и в системе могут находиться только твердые фазы (твердый раствор кислорода в серебре и Ag_2O) и газ.

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы $Ag - O$ при температуре $900^\circ C$ (рис. 81) две горизонталю безвариантных реакций. Положение этих горизонталей задается точками пересечения изотермы $t = 900^\circ C$ с кривыми 5 - 6 и 5 - 2 на $p - T$ -диаграмме. При давлении $\sim 3 \cdot 10^8$ Па из жидкости и газа образуется твердый оксид Ag_2O , а при давлении $8 \cdot 10^5$ Па жидкость разлагается на твердый раствор кислорода в серебре и газ. Жидкость, находящаяся в равновесии с Ag_2O , содержит $\sim 6\%$ O (по массе). По мере снижения давления жидкость обедняется кислородом и в равновесии с твердым раствором на основе серебра она содержит всего $0,74\%$ O (по массе). Область гомогенности Ag_2O и твердого раствора кислорода в серебре очень малы и на рис. 81 не обозначены.

На рис. 82 показана $pO_2 - T$ -диаграмма состояния системы $Ag - O$. Правее кривых 1 - 3, 3 - 4 и 4 - 5 находится область существования жидких растворов кислорода в серебре, ниже кривых 2 - 3 и 3 - 1 - твердых растворов кислорода в серебре. Область существования Ag_2O ограничена кривыми 2 - 3, 3 - 4 и 4 - 5.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов / Пер. с англ. Т. 1, 2. - М.: Металлургия, 1970. - 472 с.
2. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. - М.: Металлургия, 1975. - 295 с.
3. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металах. - М.: Металлургия, 1980. - 711 с.
4. Eichenauer W., Müller G. // Z. Metallkunde. 1962. Bd 53. S. 321.
5. Otto E.M. // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. № 7. P. 643 - 645.
6. Parlee N.A.D., Sacris E.M. // Trans. AIME. 1965. V. 233. P. 1918 - 1919.
7. Diaz C., Masson C.R., Richardson F.D. // Trans. Inst. Min. Met. London. 1966. V. 75. P. 183 - 185.
8. Baker E.H., Johnstone J.K. // Nature London. 1965, V. 205. P. 65 - 66.
9. Baker E.H., Talukdar M.I. // Trans. Inst. Min. Met. London. 1968. V. 77C. P. 128 - 133. P. 168 - 169.
10. Boulet R., Pham H., Rolin M. // Bull. Soc. Chim. France. 1970. № 4. P. 1306 - 1310.
11. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. - М.: Наука, 1976. - 342 с.
12. Несмеянов А.А. Давление пара химических элементов. - М.: Изд. АН СССР, 1961. - 395 с.
13. Федичкин Г.М. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1972. № 5. С. 131 - 133.
14. Федоров Г.Б., Калинин Л.И., Смирнов Е.А., Иванов К.В. // ЖФХ. 1971. Т. 45. № 5. С. 1218.
15. Mitra N.R., Dekar D.L., Vanfleet H.B. // Phys. Rev. 1967. V. 161. P. 613.
16. Akella J., Kennedy G.C. // J. Geophys. Res. 1971. V. 76. P. 4969.
17. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. - М.: Наука, 1979. - 191 с.
18. Vacker H.C. Metal Handbook Cleveland. 1948. P. 1151 - 1152.

СЕРЕБРО - ФОСФОР

В системе $Ag - P$ образуются фосфиды AgP_2 и Ag_3P_{11} . Взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии не обнаружено [1, 2].

Равновесный газ над сплавами $Ag - P$ состоит в основном из паров фосфора (молекулы P_2 и P_4), парциальное давление которых можно принять за общее давление в системе.

Температурная зависимость общего давления при диссоциации AgP_2 и Ag_3P_{11} выражается уравнениями [3]:

$$\lg p \text{ (Па)} = -7186/T + 13,72 \text{ (AgP}_2, 420 - 536^\circ C);$$

$$\lg p \text{ (Па)} = -7766/T + 14,86 \text{ (Ag}_3P_{11}, 411 - 501^\circ C).$$

В работе [4] получены данные по диссоциации AgP_2 , хорошо согласующиеся с приведенными в [3].

Зависимость температуры трехфазного равновесия $Ag \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ от состава, а также изобары растворимости фосфора в жидком серебре представлены на рис. 83 [5].

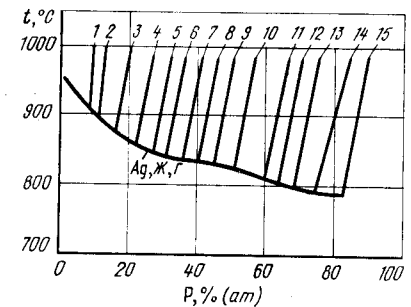


Рис. 83. Зависимость температуры трехфазного равновесия $Ag \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ от состава и изобары растворимости фосфора в жидком серебре [5], 10^5 Па: 1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 2; 5 - 2,6; 6 - 3,5; 7 - 4,6; 8 - 5,5; 9 - 7,4; 10 - 9,4; 11 - 11,4; 12 - 14; 13 - 16; 14 - 21; 15 - 23

$p - T$ -диаграмма состояния системы $Ag - P$ (рис. 84) предложена с учетом тензиметрических [3], эффузионных [4] исследований, изучения равновесия в запаянных ампулах [6] при давлении 10^5 Па [7] и $2,3 \cdot 10^6$ Па [5].

Кривая 6 - 9 представляет кипение белого фосфора [8], кривая 4 - 12 - плавление серебра.

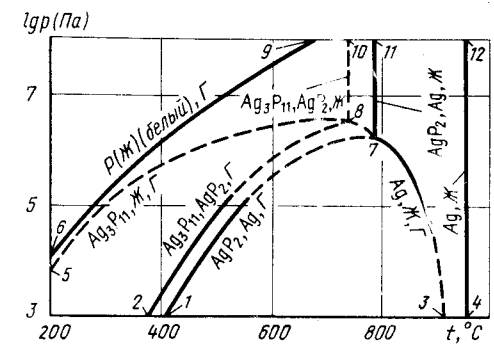


Рис. 84. $p - T$ -диаграмма состояния системы $Ag - P$

В точке 7 (температура 780 ± 10 °С, давление $1,6 \cdot 10^6$ Па) имеет место четырехфазное равновесие $Ag \rightleftharpoons AgP_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 7 – 11 ($Ag \rightleftharpoons AgP_2 \rightleftharpoons Ж$), 7 – 8 ($AgP_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$), 7 – 1 ($AgP_2 \rightleftharpoons Ag \rightleftharpoons \Gamma$) и 7 – 3 ($Ag \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$). Кривая 7 – 11 равновесия конденсированных фаз вертикальна, кривая 7 – 1 при температурах 248 – 536 °С построена по экспериментальным данным [3, 4], кривая 7 – 3 при температурах 770 – 900 °С – по экспериментальным данным [5]. Последняя кривая при низких давлениях заканчивается в тройной точке чистого серебра.

Точка 8 (температура ~ 750 °С [1]) образуется пересечением линий трехфазных равновесий: 2 – 8 ($Ag_3P_{11} \rightleftharpoons AgP_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 8 – 10 ($Ag_3P_{11} \rightleftharpoons AgP_2 \rightleftharpoons Ж$) и 8 – 5 ($Ag_3P_{11} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$) и уже упомянутой кривой 8 – 7. Кривая 2 – 8 при температурах 411 – 501 °С построена по экспериментальным данным [3], кривая 8 – 10 равновесия конденсированных фаз вертикальна. Нанесенная ориентированно кривая 8 – 5 заканчивается в точке четырехфазного равновесия Р (белый) $\rightleftharpoons Ag_3P_{11} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$. Последняя расположена рядом с тройной точкой белого фосфора, так как температура трехфазного равновесия Р (белый) $\rightleftharpoons Ag_3P_{11} \rightleftharpoons Ж$ практически сливается с температурой плавления белого фосфора и серебро не растворяется при низких температурах в твердом и жидком фосфоре [1].

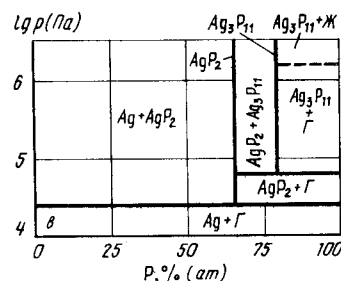
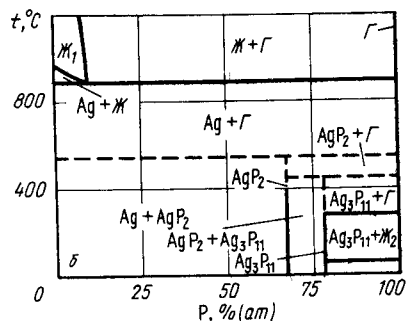
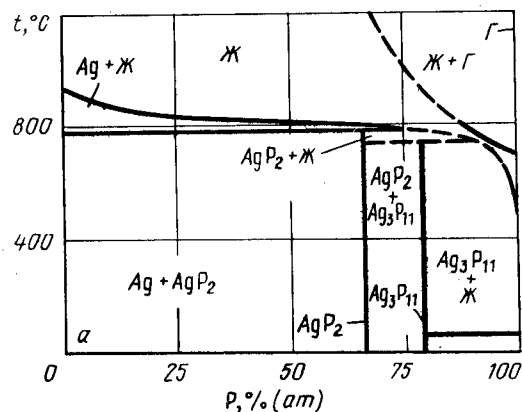


Рис. 85. Изобарные сечения при давлениях $5 \cdot 10^6$ Па (а) и 10^5 Па (б) и изотермическое при температуре 500 °С сечения диаграммы состояния системы Ag – P

Изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния Ag – P показаны на рис. 85, а – в.

Изобарное сечение при давлении $p = 5 \cdot 10^6$ Па (рис. 85, а) представлено с использованием данных работ [1, 3]. Изобара $p = 5 \cdot 10^6$ Па пересекает на p – T -диаграмме только две кривые 8 – 10 и 7 – 11 трехфазных равновесий. В этих равновесиях участвуют только конденсированные фазы. При температуре 780 °С (точка пересечения изобары $p = 5 \cdot 10^6$ Па с кривой 7 – 11 на p – T -диаграмме) AgP_2 по перитермической реакции разлагается на твердое серебро и жидкость, содержащую ~ 75 % (ат.) фосфора. В работе [1] предложен вариант диаграммы с конгруэнтным плавлением AgP_2 и эвтектикой между Ag и AgP_2 . Однако на рис. 85, а предпочтение отдано экспериментальным данным [5]. При температуре ~ 750 °С (точка пересечения изобары с кривой 8 – 10 на p – T -диаграмме) Ag_3P_{11} разлагается на AgP_2 и жидкость. Границы двухфазной области (Ж + Г) нанесены по данным [1]. Температура кипения фосфора также принята по данным работы [1], хотя эта температура более соответствует кипению не белого, а красного фосфора.

При низкой температуре (не показанной на p – T -диаграмме) имеет место трехфазное равновесие Ag_3P_{11} с жидкостью и белым фосфором.

Изобарное сечение при атмосферном давлении (рис. 85, б) показано по данным [1]. Положение безвариантных трехфазных равновесий на этой диаграмме полностью соответствует p – T -диаграмме рис. 84. Действительно, изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p – T -диаграмме при температуре выше 200 °С четыре линии трехфазных равновесий: 5 – 8 ($Ag_3P_{11} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$), 2 – 8 ($Ag_3P_{11} \rightleftharpoons AgP_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 1 – 7 ($AgP_2 \rightleftharpoons Ag \rightleftharpoons \Gamma$) и 3 – 7 ($Ag \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$). В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 85, б четыре горизонтали безвариантных равновесий. При температуре 880 °С (точка пересечения изобары с кривой 3 – 7 на p – T -диаграмме) из жидкого раствора на основе серебра, содержащего 9,7 % р (ат.), выпадает твердое серебро и выделяется газообразный фосфор. При температуре ~ 554 °С (точка пересечения изобары с кривой 1 – 7 на p – T -диаграмме) AgP_2 разлагается на твердое серебро и газообразный фосфор. При температуре ~ 458 °С (точка пересечения изобары с кривой 2 – 8 на p – T -диаграмме) Ag_3P_{11} разлагается на AgP_2 и газообразный фосфор. При температуре ~ 280 °С (точка пересечения изобары с кривой 5 – 8 на p – T -диаграмме) Ag_3P_{11} находится в равновесии с жидким и газообразным фосфором. Примерно при этой же температуре (точка пересечения изобары с кривой 6 – 9 на p – T -диаграмме) кипит белый фосфор (красный фосфор кипит при атмосферном давлении при температуре 417 °С [1]). И, наконец, при температуре, близкой к плавлению белого фосфора (44,14 °С), в равновесии с Ag_3P_{11} находятся твердый и жидкий белый фосфор.

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы Ag – P при температуре 500 °С (рис. 85, в) три горизонтали безвариантных реакций, так как изотерма $t = 500$ °С пересекает на p – T -диаграмме рис. 84 три кривые трехфазных равновесий: 5 – 8 ($Ag_3P_{11} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$), 2 – 8 ($Ag_3P_{11} \rightleftharpoons AgP_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 1 – 7 ($AgP_2 \rightleftharpoons Ag \rightleftharpoons \Gamma$). Первой точке пересечения на рис. 85, в соответствует горизонталь равновесия Ag_3P_{11} с жидким и газообразным фосфором. При давлении $6 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 2 – 8 на p – T -диаграмме) Ag_3P_{11} разлагается на AgP_2 и газ. При давлении $3 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 1 – 7 на p – T -диаграмме) AgP_2 разлагается на твердое серебро и газообразный фосфор.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Karakaya I., Thompson W.T. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. № 3. P. 232 – 236.
2. Moller M.H., Jeitschko W. // Inorg.Chem. 1981. V. 20. P. 828 – 833.
3. Haraldsen H., Biltz W. // Z. Electrochem. 1931. Bd. 37. S. 502 – 508.
4. Myers C.E., Conty T.J., Marley N.F. // J.Less-Common Metals. 1976. V. 48. P. 213 – 224.

5. Угай Я.А., Пшестанчик В.Р., Анохин В.З., Симонова Л.Т. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. Т. 10. № 8. С. 1401 – 1405.
6. Moser H., Frohlich K.W., Raub E. // Z. anorg. Chem. 1932. Bd. 208. S. 225 – 237.
7. Vogel R., Dobbener R., Strathmann O. // Z. Metallkunde. 1959. Bd 50. S. 130 – 135.
8. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. – М.: Наука, 1980. 272 с.

СЕРЕБРО – ПАЛЛАДИЙ

Серебро и палладий образуют близкие к идеальным непрерывные твердые и жидкие растворы.

Равновесное давление паров над твердыми и жидкими растворами экспериментально измерено в работах [1 – 3]. В табл. 2а представлены значения равновесного давления паров серебра над сплавами Ag – Pd при температурах 1023 – 1223 °С [3].

На изобарных сечениях диаграммы состояния системы Ag – Pd по мере понижения давления двухфазные области ($\Gamma + \text{Ж}$) и ($\text{Ж} + \alpha$) сближаются и касаются при давлении 100 Па [4]. Этому давлению линии трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ на $p - T$ -диаграмме соответствует максимум.

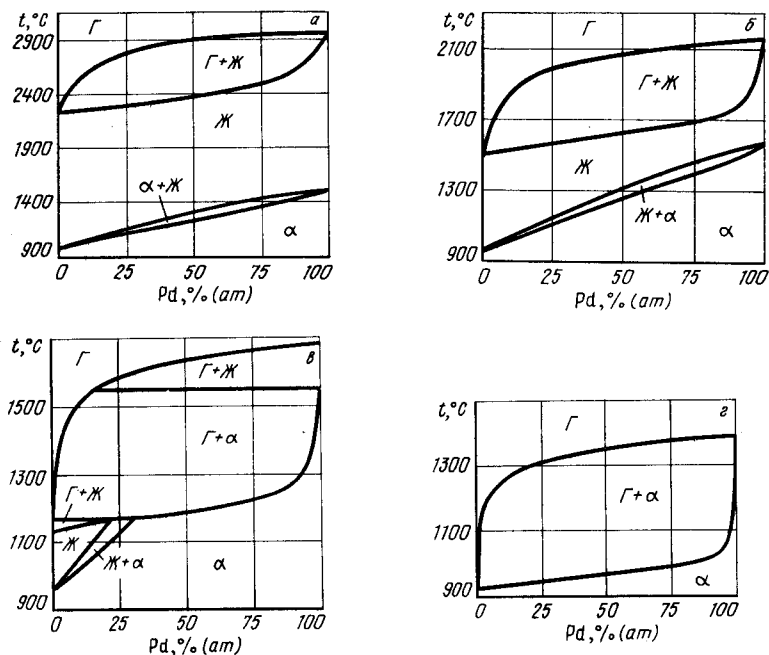


Рис. 86. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Ag – Pd при давлениях 10^5 Па (а), 10^3 Па (б), 10^{-2} Па (в) и 10^{-4} Па (г) [4]

Таблица 2а. Равновесное давление серебра над сплавами Ag – Pd

Содержание Ag, % (ат.)	Температура, °С	Давление Ag, Па	Содержание Ag, % (ат.)	Температура, °С	Давление Ag, Па
100	1023	0,857	40,1	1023	0,164
100	1123	4,94	40,1	1123	1,11
100	1223	22,8	40,1	1223	6,38
79,8	1023	0,595	20,0	1023	0,106
79,8	1123	3,61	20,0	1123	0,625
79,8	1223	17,2	20,0	1223	3,20
60,6	1023	0,302			
60,6	1123	2,09			
60,6	1223	10,7			

Таблица 2б. Составы равновесных фаз в системе Ag – Pd при давлении 10 Па [4]

Температура, °С	Содержание Pd, % (ат.)	
	$\Gamma/(\Gamma + \alpha)$	$(\Gamma + \alpha)/\alpha$
1171	0	30,2
1300	0,2	93,8
1400	1,6	98,7
1500	8,3	99,7
1554	18,5	99,8
	$\Gamma/(\Gamma + \text{Ж})$	$(\Gamma + \text{Ж})/\text{Ж}$
1554	18,5	99,7
1600	34,6	99,9
	$\text{Ж}/(\text{Ж} + \alpha)$	$(\text{Ж} + \alpha)/\alpha$
1554	18,5	99,7
1555	100,0	100,0
	$(\text{Ж} + \Gamma)/\text{Ж}$	$\Gamma/(\text{Ж} + \Gamma)$
1141,4	0	0
1150	9,5	0
1170	24,0	0

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы Ag – Pd представлены на рис. 86 [4].

Изобарные сечения при давлениях 10^5 Па (рис. 86, а) и 10^3 Па (рис. 86, б) находятся выше, а сечение при давлении 0,1 – ниже (рис. 86, г) поверхности трехфазного равновесия на $p - T$ -диаграмме. Сечение при давлении 10 Па (рис. 86, в) пересекает эту поверхность дважды. Составы равновесных фаз при давлении 10 Па приведены в табл. 2б [4].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Myles K.M. // Acta Metall. 1965. V. 13. P. 109 – 113.
2. Еременко В.Н., Лукашенко Г.М., Питула В.Л. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 346 – 347.
3. Ватолин Н.А., Тимофеев А.И., Дубинин Э.Л. // Труды Ин-та физики металлов. Уральский научн. центр АН СССР, 1972. Т. 28. С. 236 – 242.
4. Karakaya I., Thompson W.T. // Bull Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 9. № 3. P. 237 – 242.

СЕРЕБРО – РОДИЙ

Растворимость Rh в твердом Ag очень мала, а максимальная растворимость Ag в твердом Rh составляет 17,2 % (ат.) при эвтектической температуре. Жидкие растворы на основе Ag ($Ж_1$) и Rh ($Ж_2$) расслаиваются при температуре 1900 °С. Проекция линий максимальной растворимости системы Ag – Rh на плоскость температура – состав приведена на рис. 87 [1, 2].

Равновесный газ над сплавами Ag – Rh состоит из паров Ag и Rh. Построенная на основе расчетных данных [2] p – T-диаграмма этой системы показана на рис. 88. На диаграмме рис. 88 кривые 1 – 5 и 5 – 13 относятся к сублимации и кипению чистого Ag, а кривая 5 – 10 – к его плавлению. Аналогично кривые 3 – 6 и 6 – 7 относятся к сублимации и кипению чистого Rh, а кривая 6 – 12 – к его плавлению.

Точка 4 (температура 958 °С, давление $\sim 4 \cdot 10^{-2}$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $Ag \rightleftharpoons Rh \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 4 – 9 ($Ag \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Rh$), 4 – 2 ($Ag \rightleftharpoons Rh \rightleftharpoons \Gamma$), 4 – 5 ($Ag \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$) и 4 – 8 ($Ж_1 \rightleftharpoons Rh \rightleftharpoons \Gamma$).

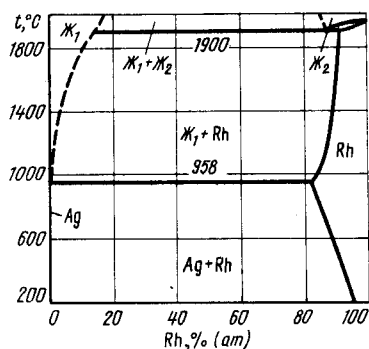


Рис. 87. Проекция линий максимальной растворимости системы Ag – Rh на плоскость температура – состав [2]

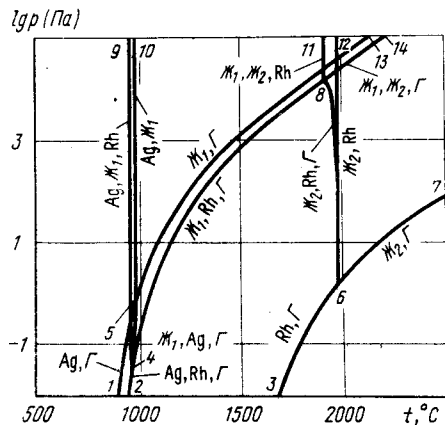


Рис. 88. p – T-диаграмма состояния системы Ag – Rh

В точке 8 (температура 1900 °С, давление $\sim 2 \cdot 10^4$) в равновесии находятся четыре фазы: $Rh \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Выходящая из этой точки линия 8 – 11 равновесия конденсированных фаз $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Rh$ практически вертикальна; кривая 8 – 14 обозначает трехфазное равновесие $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$, которая должна заканчиваться в критической точке расслоения жидкостей при давлении более высоком, чем 10^5 Па; кривая 8 – 6 равновесия $Ж_2 \rightleftharpoons Rh \rightleftharpoons \Gamma$ заканчивается в тройной точке 6 чистого Rh.

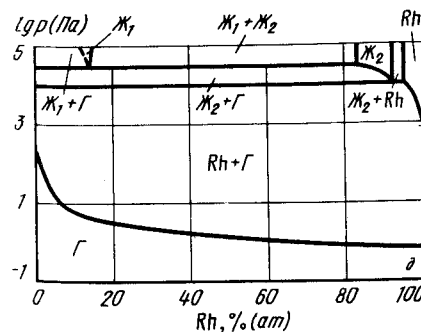
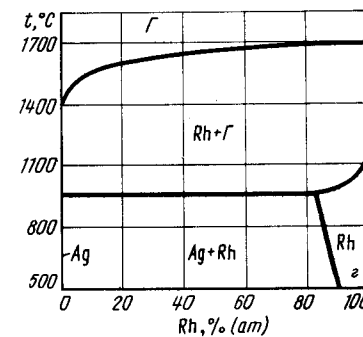
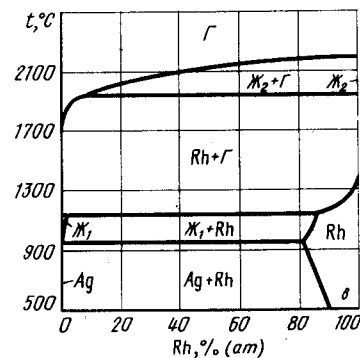
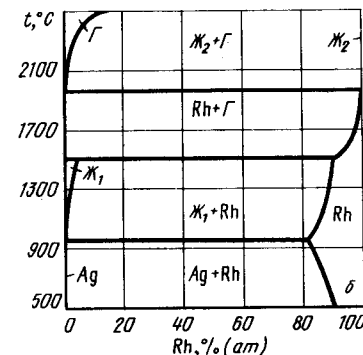
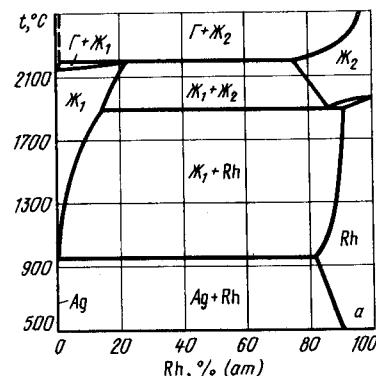


Рис. 89. Изобарные сечения при давлениях 10^5 Па (а), 10^3 Па (б), 10^{-4} Па (в) и 10^{-2} Па (г) [2] и изотермическое при температуре 1940 °С сечения диаграммы состояния системы Ag – Rh (д)

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы Ag – Rh приведены на рис. 89 [2].

Изобара 10^5 Па пересекает на p – T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 4 – 9, 8 – 11 и 8 – 14. В первых двух равновесиях участвуют только конденсированные фазы, поэтому положения эвтектического и монотектического равновесий на рис. 86 и 88, а совпадают. При температуре 2200 °C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 8 – 14 на p – T -диаграмме) $Ж_1$ разлагается на $Ж_2$, содержащую 24 % (ат.) Ag и газ, состоящий практически из паров чистого серебра.

На изобарном сечении рис. 88, б неизменной по сравнению с рис. 86 осталась лишь эвтектическая горизонталь. При температуре 1520 °C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 4 – 8 на p – T -диаграмме) $Ж_2$ с 4 % (ат.) Rh разлагается на твердый раствор Ag и Rh [10 % (ат.) Ag] и газ. При температуре 1950 °C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 8 – 6 на p – T -диаграмме) в равновесии с газом находятся твердые и жидкие растворы Ag и Rh, содержание Ag в которых очень мало.

Изобарное сечение при давлении 10 Па (рис. 88, в) отличается от предыдущего относительным увеличением содержания паров Rh в трехфазном равновесии $Rh \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$ и снижением температуры трехфазного равновесия $Rh \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Г$ (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 7 – 8 на p – T -диаграмме).

Изобара $p = 10^{-2}$ Па пересекает на p – T -диаграмме всего одну кривую трехфазного равновесия 2 – 4. Поэтому на изобарном сечении рис. 88, г одна горизонталь безвариантной реакции равновесия твердых растворов Rh в Ag и Ag в Rh с газом. Температура этой реакции 950 °C (точка пересечения изобары $p = 10^{-2}$ Па с кривой 2 – 4 на p – T -диаграмме).

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ag – Rh при температуре 1940 °C, построенное на основе данных [2], приведено на рис. 89. Изотерма $t = 1940$ °C пересекает на p – T -диаграмме две кривые трехфазных равновесий: 8 – 14 и 8 – 6. Поэтому на диаграмме рис. 89 две горизонтали безвариантных реакций. При давлении $3 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1940$ °C с кривой 8 – 14 на p – T -диаграмме) $Ж_2$, содержащая 83 % (ат.) Rh, разлагается на $Ж_1$ с 15 % (ат.) Rh и газ. При давлении 10^4 Па (точка пересечения изотермы $t = 1940$ °C с кривой 8 – 6 на p – T -диаграмме) $Ж_2$, содержащая 92 % (ат.) Rh, разлагается на твердый раствор Rh с 6 % (ат.) Ag и газ. До давления $\sim 10^3$ Па твердый раствор Ag в Rh находится в равновесии с газом, состоящим практически из чистого Ag. С дальнейшим понижением давления содержание Rh в газе быстро увеличивается [при давлении 10 Па оно составляет уже 8 % (ат.) Rh].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рудницкий А.А., Хотинская А.Н. // ЖНХ, 1959. № 4. С. 1053 – 1056.
2. Karakaya I., Thompson W.T. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. № 4. P. 362 – 365.

СЕРЕБРО – СЕРА

Растворимость серы в твердом серебре очень мала [менее 0,17 % (ат.)]. В жидком состоянии образуются три раствора: на основе серебра ($Ж_1$), на основе сульфида ($Ж_2$) и на основе серы ($Ж_3$). В системе существует только один сульфид Ag_2S , имеющий несколько кристаллических модификаций: α - Ag_2S (моноклинная решетка, $a = 0,947$ нм, $b = 0,692$ нм, $c = 0,828$ нм, $\beta = 124^\circ$); β - Ag_2S (о.ц.к. решетка, $a = 0,488$ нм); γ - Ag_2S (г.ц.к. решетка, $a = 0,629$ нм). При высоком давлении стабилен δ - Ag_2S .

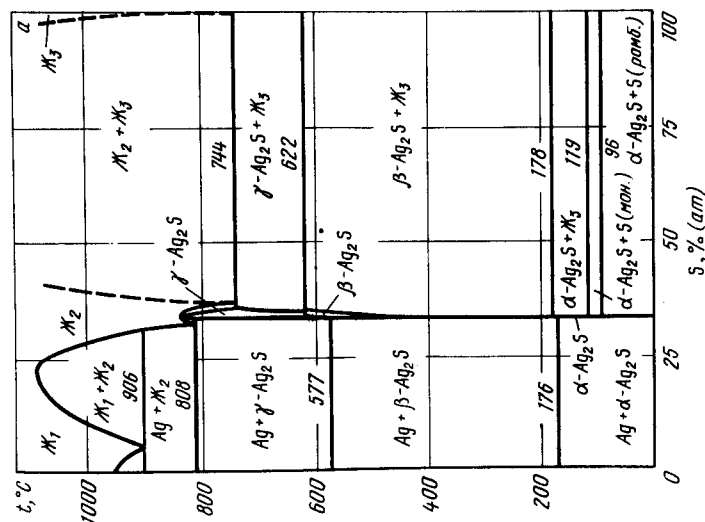
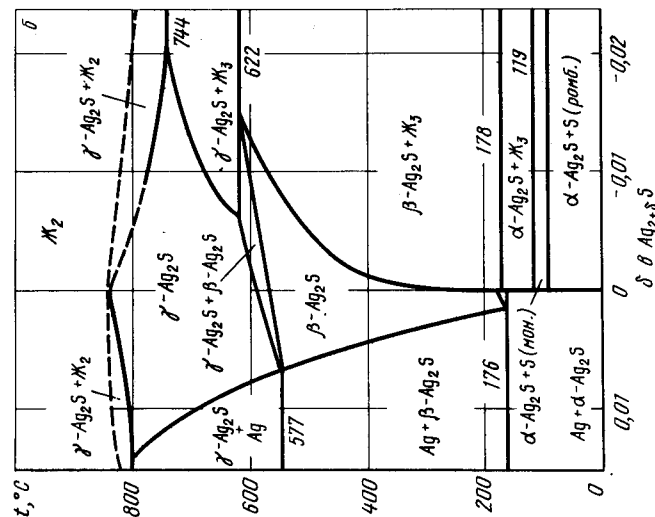


Рис. 90. Проекция линий максимальной растворимости системы Ag – S в области концентраций 0 – 100 % S (а) и вблизи Ag_2S (б) [1 – 8]

Подробный обзор работ по равновесию в системе серебро – сера, выполненных до 1976 г., приведен в монографиях [1, 2]. Проекция линий максимальной растворимости этой системы на плоскость температура – состав показана на рис. 90 [1 – 8].

Равновесный газ над сплавами системы серебро – сера состоит в основном из S_2 и Ag, причем парциальным давлением последнего в большинстве случаев можно пренебречь.

Давление серы при диссоциации Ag_2S может быть выражено следующим уравнением, хорошо согласующимся с данными работ [9 – 12]:

$$\lg p_{S_2} (\text{Па}) = -8434/T + 8,1221 \quad (560 - 840 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Данные по равновесному давлению серы над жидкими сплавами разного состава приведены в табл. 3 [12].

Таблица 3. Константы температурной зависимости $\lg p_{S_2} (\text{Па}) = A/T + B$ равновесного давления серы над расплавами системы серебро – сера

Содержание серы в расплаве, % (ат.)	A		B		
	А	В	Содержание серы в расплаве, % (ат.)	А	В
2,0	5726	5,011	18,0	7177	7,382
3,0	6202	5,702	28,0	12030	10,842
5,0	6068	5,927	30,0	13190	11,810
8,0	6112	6,255	31,0	13290	12,088
10,0	6190	6,425	32,0	12740	12,071
13,0	7154	7,200	Ag (тв) + J_1	-24180	-19,605
15,0	7350	7,416	Ag (тв) + J_2	+7676	7,417

Равновесное давление серы над смесями двух жидкостей ($J_1 + J_2$) описывается уравнением [12]:

$$\lg p_{S_2} (\text{Па}) = -45,630 + 15,501 \lg T - 1275 (1/T) \quad (906 - 1120 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Равновесное давление серы над расплавами разного состава и границы областей J_1 , J_2 и твердых растворов серы в серебре показаны на рис. 91 [12].

На p – T -диаграмме состояния системы серебро – сера (рис. 92) кривые 3 – 4 и 4 – 8 относятся к равновесному давлению пара над чистым серебром, а кривая 4 – 18 – к плавлению серебра [13]. Точка 7 (температура 906 $^\circ\text{C}$, давление 7 Па) соответствует положению четырехфазного равновесия $J_1 \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons Ag \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий: 7 – 17 ($Ag \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons J_2$), 7 – 14 ($Ag \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons \Gamma$), 7 – 5 ($Ag \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 7 – 9 ($J_1 \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Последние три кривые построены по экспериментальным данным [10, 12]. Кривая 7 – 9 заканчивается в критической точке расслоения жидкостей 9 (температура 1115 $^\circ\text{C}$, давление $1,6 \cdot 10^2$ Па). Расслоение жидкостей обозначено кривой 9 – 20.

Четырехфазному равновесию $\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons Ag \rightleftharpoons \Gamma$ отвечает точка 5 (температура 808 $^\circ\text{C}$, давление 2 Па). Кроме кривой 5 – 7, из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий: 5 – 15 ($\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons Ag$), 5 – 6 ($\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 5 – 2 ($\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons Ag \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая построена по хорошо согласующимся данным [9 – 12].

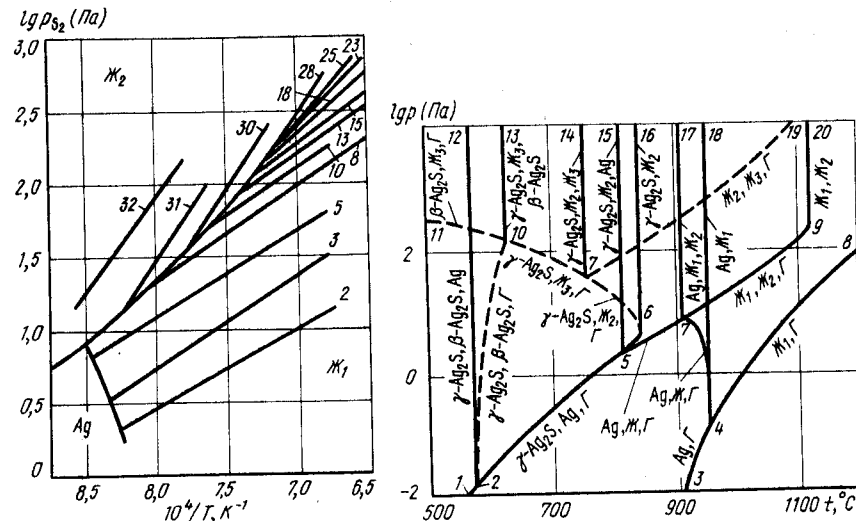


Рис. 91. Равновесное давление серы над расплавами системы Ag – S; цифры у кривых соответствуют содержанию в расплаве серы в % (ат.) [12]

Рис. 92. p – T -диаграмма состояния системы Ag – S

В точке 2 (температура 577 $^\circ\text{C}$, давление $1,5 \cdot 10^{-2}$ Па) в равновесии находятся четыре фазы $\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons Ag \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий 1 – 12 ($\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons Ag$), 1 – 2 ($\beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons Ag \rightleftharpoons \Gamma$) и 2 – 10 ($\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons \Gamma$).

В точке 6 $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ находится в равновесии с J_2 и газом, кривая 6 – 16 отвечает конгруэнтному плавлению $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$. Выше точки 6 равновесное давление серы не определено и поэтому все кривые равновесия с участием газа обозначены ориентировочно.

Из точки 7 (температура 744 $^\circ\text{C}$) четырехфазного равновесия $\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons J_3 \rightleftharpoons \Gamma$ выходят кривые 7 – 14 ($\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons J_3$), 7 – 10 ($\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 7 – 19 ($J_2 \rightleftharpoons J_3 \rightleftharpoons \Gamma$), а из точки 10 (температура 622 $^\circ\text{C}$) четырехфазного равновесия $\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons J_3 \rightleftharpoons \Gamma$, кроме уже упомянутых кривых 10 – 7 и 10 – 2, выходят кривые 10 – 13 ($\gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons J_3$) и 10 – 11 ($\beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons J_3 \rightleftharpoons \Gamma$).

Характерные изобарное и изотермическое сечения диаграммы состояния системы серебро – сера показаны на рис. 93 и 94.

Изобара $p = 3$ Па пересекает на p – T -диаграмме шесть кривых трехфазного равновесия: 2 – 12, 2 – 10, 5 – 15, 5 – 6, 5 – 7, 7 – 4. Поэтому на изобарном сечении рис. 93 шесть горизонтальных безвариантных реакций. Реакции $Ag \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons \gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ и $Ag \rightleftharpoons \gamma\text{-Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons J_2$, соответствующие точкам пересечения изобары $p = 3$ Па с кривыми 2 – 12 и 5 – 15, остаются неизменными по сравнению с диаграммой рис. 90, так как в этих реакциях участвуют только конденсированные фазы. При температуре ~ 590 $^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 3$ Па с кривой 2 – 10) при температуре ~ 590 $^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 3$ Па с кривой 2 – 10) в равновесии с газом находятся β - и $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$. При температуре 820 $^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 3$ Па с кривой 5 – 6 на p – T -диаграмме)

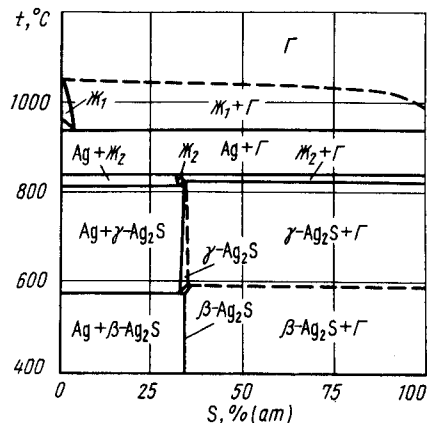


Рис. 93. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Ag - S при давлении 3 Па

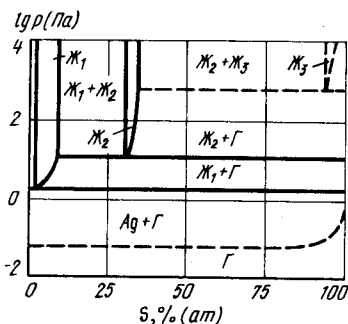


Рис. 94. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ag - S при температуре 940 °C

γ - Ag_2S разлагается на Ж_2 и газ. Сульфидный расплав Ж_2 существует в очень узком интервале температур и уже при 840 °C (точка пересечения изобары $p = 3$ Па с кривой 5 - 7 на p - T -диаграмме) разлагается на твердый раствор серы в серебре и газ. В интервале 840 - 940 °C в системе нет жидкости, а при 940 °C (точка пересечения изобары $p = 3$ Па с кривой 7 - 4 на p - T -диаграмме) по реакции $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$ появляется расплав на основе серебра. При давлении 3 Па серебро кипит при 1050 °C.

На изотермическом сечении рис. 94 три горизонтали безвариантных реакций, так как изотерма $t = 940$ °C пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 7 - 19, 7 - 9 и 7 - 4.

При давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 940$ °C с кривой 7 - 19 на p - T -диаграмме, жидкость на основе серы Ж_3 разлагается на расплав сульфида Ж_2 и газ. С понижением давления растворимость серы в Ж_2 падает, задавая точками пересечения изотермы $t = 940$ °C с изоконцентрациями рис. 91. При давлении 12 Па (точка пересечения изотермы $t = 940$ °C с кривой 7 - 9 на p - T -

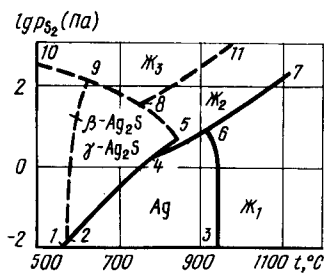


Рис. 95. p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Ag - S

диаграмме) Ж_2 разлагается на газ и Ж_1 , содержащую 8 % (ат.) серы. При дальнейшем понижении давления растворимость серы в Ж_1 определяется точками пересечения изотермы $t = 940$ °C с изоконцентрациями рис. 91. При достижении 2 Па (точка пересечения изотермы $t = 940$ °C с кривой 7 - 4 на p - T -диаграмме) Ж_1 разлагается на твердый раствор серы в серебре и газ.

На рис. 95 представлена p_{S_2} - T -диаграмма состояния системы серебро - сера. Область твердого серебра на этой диаграмме ограничена кривыми 1 - 2, 2 - 4, 4 - 6 и 6 - 3, β - Ag_2S - кривыми 1 - 2, 2 - 9 и 9 - 10, γ - Ag_2S - кривыми 2 - 9, 9 - 8, 8 - 5, 5 - 4 и 4 - 2. Области существования Ж_1 и Ж_2 разделены кривой 6 - 7, заканчивающейся в критической точке 7. Область существования Ж_3 нанесена ориентировочно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. - М.: Наука, 1975. - 219 с.
2. Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. - Алма-Ата: Наука, 1978. - 271 с.
3. Gronvold F., Westrum E.F. // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 381 - 401.
4. Rau H. // J. Phys. Chem. Solids. 1974. V. 35. P. 1553 - 1559.
5. Schmalzried H. // Progr. Solid State Chem. 1980. V. 13. P. 119 - 123.
6. Reye H. // J. Phys. Chem. N. F. 1980. Bd 119. S. 251 - 256.
7. Schmalzried H., Reye H. // Z. Phys. Chem. N. F. 1979. Bd 83. S. 53 - 58.
8. Reye H., Schmalzried H. // Z. Phys. Chem. N. F. 1981. Bd 128. S. 93 - 96.
9. Kiukkola K., Wagner C. // J. Electrochem. Soc. 1957. V. 104. P. 379 - 382.
10. Rosenqvist T., Haugom J. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1977. V. 73. P. 913 - 918.
11. Thompson W.T., Flengas S.N. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. P. 419 - 423.
12. Fukatsu N., Kozuka Z. // J. Japan. Inst. Metals. 1981. V. 45. P. 1263 - 1270.
13. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. - М.: Наука, 1980. - 272 с.

АЛЮМИНИЙ - ВОДОРОД

Обзоры многочисленных работ по исследованию растворимости водорода в твердом и жидком алюминии содержатся в справочниках [1 - 3]. Рекомендуются [3, 4] следующие значения растворимости:

$$\lg c_{\text{H}} [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 3,01 - 3300/T \quad (400 - 630 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_{\text{H}} [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 2,14 - 3086/T \quad (660 - 1050 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_{\text{H}} [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 4,36 - 2190/T + 0,5 \lg (10^5 - p_{\text{Al}}) \quad (1400 - 2300 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Рассчитанные в работе [5] изобары растворимости водорода в алюминии при высоком давлении приведены на рис. 96, а, а изобары растворимости водорода при низком давлении - на рис. 96, б [10].

Алюминий не образует стабильных гидридов, по крайней мере, при атмосферном давлении водорода и температурах от 660 °C до комнатной, а также при давлении водорода до 10^8 Па и предплавленной температуре [6].

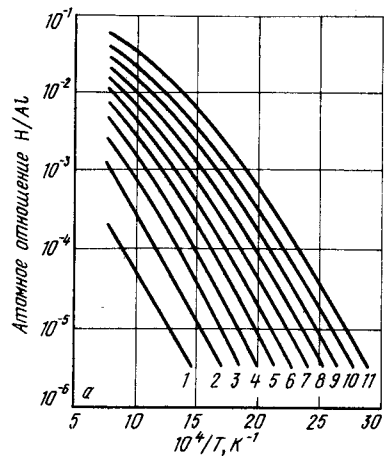
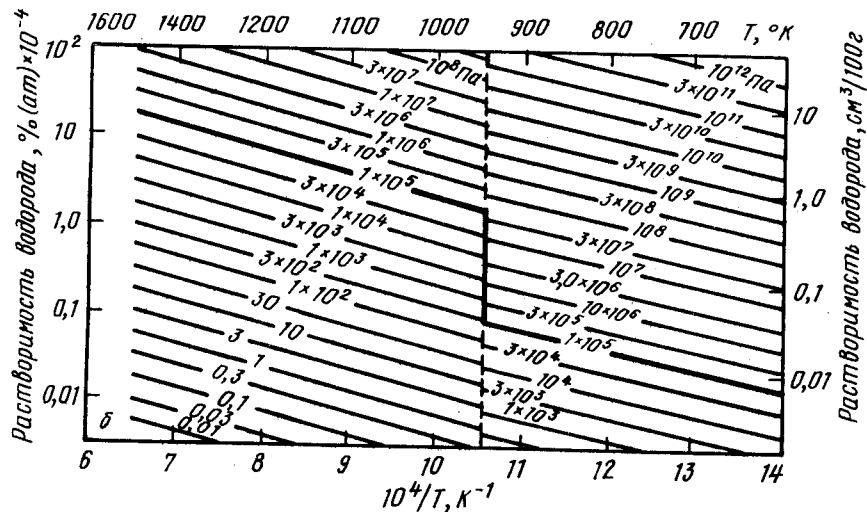


Рис. 96. Изобары растворимости водорода в алюминии при высоком давлении (10^9 Па) [5]: 1 - 0,1; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 3; 5 - 4; 6 - 5; 7 - 6; 8 - 7; 9 - 8; 10 - 9; 11 - 10 и низком давлении [10] (б)



Увеличение давления водорода вплоть до 10^8 Па снижает температуру плавления алюминия всего на 2° и приводит лишь к незначительному увеличению растворимости в твердой фазе [6, 7].

Участок p - T -диаграммы состояния в очень узком интервале температур вблизи плавления алюминия показан на рис. 97. Кривые 1 - 2 и 2 - 3 этой диаграммы обозначают равновесное давление пара над твердым и жидким алюминием [8]. В точке 2 имеет место трехфазное равновесие $Al \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \gamma$. Из этой точки, кроме кривых 2 - 1 и 2 - 3, выходят кривая 2 - 4 трехфазного равновесия $Al \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \gamma$, построенная по данным работы [6], и кривая 2 - 5 плавления алюминия. Последняя кривая построена с учетом влияния давления на температуру плавления алюминия ($dT/dp = 6,5 \cdot 10^{-8}$ град/Па) [9].

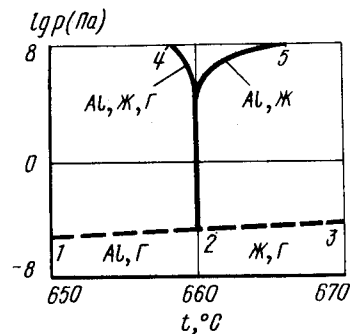


Рис. 97. Участок p - T -диаграммы состояния системы Al - H

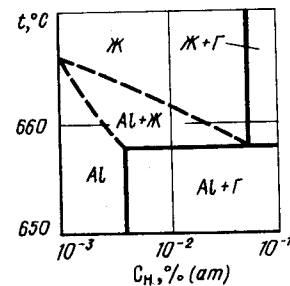


Рис. 98. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Al - H при давлении 10^6 Па

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Al - H при давлении 10^6 Па показано на рис. 98. Изобара $p = 10^6$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривую 2 - 4 трехфазного равновесия $Al \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \gamma$ при температуре 658°C и кривую 2 - 5 плавления алюминия при температуре 666°C . Первой из этих температур на изобарном сечении рис. 98 соответствует горизонталь безвариантной реакции разложения жидкого раствора, содержащего 0,045 % (ат.) H на газ, и твердый раствор, содержащий $\sim 0,0028$ % H (ат.) [6].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. I: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. - М.: Металлургиздат, 1962. - 608 с.
2. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. I. Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. - М.: Металлургия, 1970. - 456 с.
3. Фромм Е., Гибхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем.; под ред. Б.В. Линчевского. - М.: Металлургия, 1980. - 712 с.
4. Григоренко Г.М., Лакомский В.И. // Автоматическая сварка. 1967. Т. 20. Вып. 12. С. 24 - 28.
5. Fukai Y., Sugimoto H. // Trans. Japan Inst. Metals. 1983. V. 24. P. 733 - 740.
6. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С. 69 - 73.
7. Габидуллин Р.М., Колачев Б.А., Журавлев Л.Н. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1975. № 3. С. 112 - 117.
8. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Met. Quart. 1984. V. 23. P. 309 - 313.
9. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. - М.: Наука, 1979. - 191 с.
10. Добаткин В.И., Габидуллин Р.М., Колачев Б.А., Макаров Г.С. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах. - М.: Металлургия, 1976. - 264 с.

АЛЮМИНИЙ – КИСЛОРОД

Растворимость кислорода в твердом и жидком алюминии ничтожно мала. Алюминий, не содержащий примесей, образует только одно соединение: Al_2O_3 . Этот оксид существует в нескольких модификациях, равновесные условия реализации которых точно не установлены [1, 2].

Газ, находящийся в равновесии с конденсированными фазами, состоит из атомов Al, O, молекул O_2 , AlO и Al_2O . Оксид Al_2O_3 испаряется конгруэнтно и имеет минимальное значение обого давления газа среди всех составов системы Al – O. Основными компонентами равновесного газа над Al_2O_3 являются Al- и O, находящиеся в примерном соотношении $Al^-/O \sim 2/3$ [3 – 5].

Схема p – T -диаграммы состояния системы Al – O представлена на рис. 99 [5]. Кривые 1 – 2 и 3 – 4 представляют равновесное давление пара над твердым и жидким Al_2O_3 . Кривые 6 – 7 и 7 – 11 относятся к испарению твердого и жидкого алюминия. Из точки 7 (температура 659 °C, давление $10^{-5,4}$ Па) выходит кривая 7 – 8 трехфазного равновесия Al_2O_3 (тв) \rightleftharpoons Al (ж) \rightleftharpoons Г. Эта кривая заканчивается в точке 8 четырехфазного равновесия Al_2O_3 (тв) \rightleftharpoons Al (тв) \rightleftharpoons Al (ж) \rightleftharpoons Г. Кроме кривой 8 – 7, из этой точки начинаются еще три кривые трехфазных равновесий. Это 8 – 5 равновесия Al (тв) \rightleftharpoons Al_2O_3 (тв) \rightleftharpoons Г; 8 – 20 равновесия трех конденсированных фаз Al (тв) \rightleftharpoons Al (ж) \rightleftharpoons Al_2O_3 (тв); 8 – 9 равновесия Al \rightleftharpoons (ж) \rightleftharpoons Al_2O_3 (тв) \rightleftharpoons Г.

В точке 9 имеет место четырехфазное равновесие Al_2O_3 (тв) \rightleftharpoons Al_2O_3 (ж) \rightleftharpoons Al (ж) \rightleftharpoons Г. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 8 – 9, 9 – 21 [Al (ж) \rightleftharpoons Al_2O_3 (тв) \rightleftharpoons Al_2O_3 (ж)], 9 – 2 [Al₂O₃ (тв) \rightleftharpoons Al_2O_3 (ж) \rightleftharpoons Г] и 9 – 10 [Al (ж) \rightleftharpoons Al_2O_3 (тв) \rightleftharpoons Г]. Кривая 9 – 10 расположена лишь ненамного выше и левее

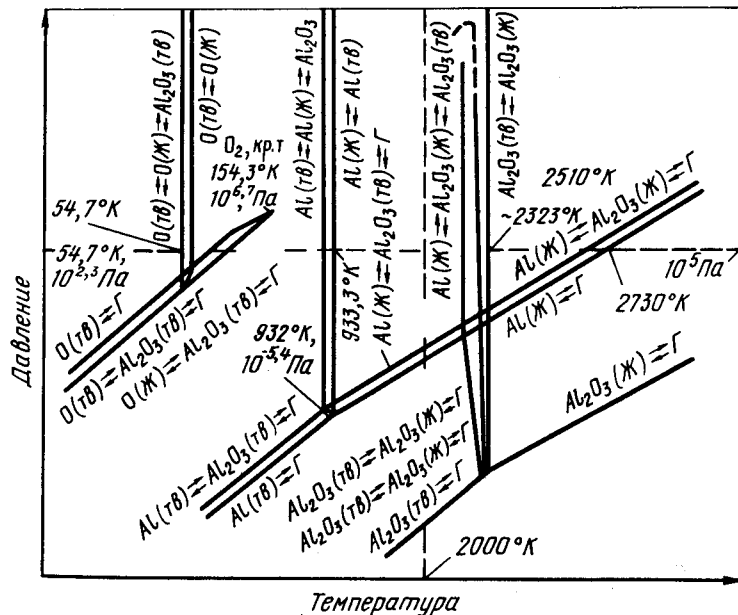


Рис. 99. Схема p – T -диаграммы состояния системы Al – O [5]

кривой 7 – 11. Так, при атмосферном давлении (изобара $p = 10^5$ Па обозначена на рис. 99 пунктиром) чистый жидкий алюминий кипит при температуре ~ 2460 °C, а жидкий алюминий, насыщенный кислородом, – при температуре ~ 2240 °C.

Кривая трехфазного равновесия Al_2O_3 (тв) \rightleftharpoons Al_2O_3 (ж) \rightleftharpoons Г, имеет минимум вблизи температуры плавления Al_2O_3 . Само конгруэнтное плавление Al_2O_3 имеет на p – T -диаграмме собственную кривую 3 – 24. Левая часть равновесной кривой Al_2O_3 (тв) \rightleftharpoons Al_2O_3 (ж) \rightleftharpoons Г (кривая 9 – 2) относится к равновесию с Al_2O_3 и газом, обогащенными алюминием. Правая часть равновесной кривой Al_2O_3 (тв) \rightleftharpoons Al_2O_3 (ж) \rightleftharpoons Г (кривая 3 – 23) относится к равновесию с Al_2O_3 и газом, обогащенными кислородом.

В последнем случае по мере увеличения содержания кислорода и уменьшения температуры жидкость и газ будут представлять собой практически чистый кислород. Поэтому кривая 2 – 23 должна закончиться в точке четырехфазного равновесия O (тв) \rightleftharpoons O (ж) \rightleftharpoons Al_2O_3 (тв) \rightleftharpoons Г. На p – T -диаграмме это точка 14. Кривая 14 – 17 трехфазного равновесия O (ж) \rightleftharpoons Al_2O_3 (тв) \rightleftharpoons Г должна являться продолжением кривой 3 – 22. Параметры этих кривых неизвестны и поэтому на p – T -диаграмме они расположены условно.

Из точки 14 выходят также кривая 14 – 12 трехфазного равновесия O (тв) \rightleftharpoons Al_2O_3 (тв) \rightleftharpoons Г, кривая 14 – 18 трехфазного равновесия O (тв) \rightleftharpoons O (ж) \rightleftharpoons Al_2O_3 (тв) и кривая 14 – 15 трехфазного равновесия O (тв) \rightleftharpoons O (ж) \rightleftharpoons Г. Тройная точка 15 чистого кислорода (температура 218,3 °C, давление $10^{2,3}$ Па) расположена практически при той же температуре, что и точка 14.

Схема изобарного сечения диаграммы состояния системы Al – O при давлении 10^5 Па показана на рис. 100 [5]. Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p – T -диаграмме пять кривых трехфазного равновесия: 14 – 18, 14 – 17, 8 – 20, 9 – 22, 3 – 23 и 9 – 10.

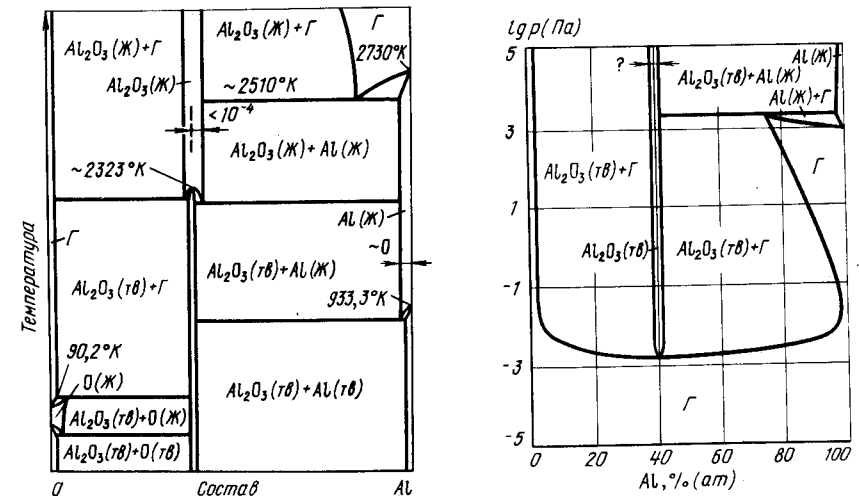


Рис. 100. Схема изобарного сечения диаграммы состояния системы Al – O при давлении 10^5 Па [5]

Рис. 101. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Al – O при температуре 1727 °C [5]

В связи с этим на изобарном сечении рис. 100 шесть горизонтальных безвариантных реакций. При низких температурах имеет место эвтектическая реакция $O(ж) \rightleftharpoons O(тв) \rightleftharpoons Al_2O_3(тв)$. Температура этой реакции (точка пересечения изобары с кривой 14 – 18 на p – T -диаграмме) практически не отличается от температуры затвердевания чистого кислорода. Растворимости алюминия в твердом и жидком кислороде, а также кислорода в Al_2O_3 предполагаются ничтожно малы. Два следующих трехфазных равновесия с участием газообразного кислорода соответствуют точкам пересечения изобары с двумя участками 14 – 17 и 23 – 3 одной кривой трехфазного равновесия $Al_2O_3(тв) \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. При низкой температуре ($-182,8$ °С) газообразный кислород и твердый Al_2O_3 находятся в равновесии с жидкостью, представляющей собой практически чистый кислород. При высокой температуре (несколько ниже 2050 °С) газообразный кислород и твердый Al_2O_3 находятся в равновесии с жидкостью, представляющей собой чистую Al_2O_3 .

Точке пересечения изобары с кривой 8 – 20 на p – T -диаграмме на рис. 100 соответствует эвтектика $Al(ж) \rightleftharpoons Al_2O_3(тв) \rightleftharpoons Al(тв)$. Температура эвтектической реакции мало отличается от температуры плавления чистого алюминия, а состав эвтектики близок к чистому алюминию. При температуре, близкой к 2050 °С (точка пересечения изобары с кривой 9 – 22 на p – T -диаграмме), жидкость, по составу мало отличающаяся от Al_2O_3 , разлагается на твердый Al_2O_3 и практически чистый жидкий алюминий. При еще более высокой температуре ~ 2240 °С (точка пересечения изобары с кривой 9 – 10 на p – T -диаграмме) в равновесии находятся газ, твердый Al_2O_3 и жидкий алюминий.

При температуре ~ 2050 °С (точка пересечения изобары с кривой 3 – 24) происходит конгруэнтное плавление Al_2O_3 . Область гомогенности твердого Al_2O_3 очень мала. Область гомогенности жидкого Al_2O_3 несколько шире, причем растворимость в нем алюминия, возможно, даже несколько больше, чем кислорода.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы алюминий – кислород при температуре 1727 °С показано на рис. 101 [5]. Изотерма $t = 1727$ °С пересекает на p – T -диаграмме кривую 8 – 9 трехфазного равновесия $Al(ж) \rightleftharpoons Al_2O_3(тв) \rightleftharpoons Г$, кривую 7 – 11 кипения алюминия и кривую 1 – 2 сублимации Al_2O_3 .

При 1727 °С алюминий кипит при давлении 10^3 Па [3, 4]. При несколько более высоком давлении (точка пересечения изотермы с кривой 8 – 9 на p – T -диаграмме) из смеси твердого Al_2O_3 и жидкого алюминия образуется газ. Участвующий в этом равновесии газ состоит из атомов $Al(г)$ и молекул $Al_2O(г)$ [6]. При температуре 1727 °С парциальное давление $Al_2O(г)$ составляет $10^{3,1}$ Па и, следовательно, общее давление газа в условиях трехфазного равновесия равно $p_{общ} = p_{Al_2O} + p_{Al} = 10^{3,35}$ Па. Al_2O_3 испаряется конгруэнтно. Равновесный газ над конгруэнтно испаряющимся Al_2O_3 состоит из $Al(г)$ и $O(г)$ [7]. При температуре 1727 °С $p_{Al} = 6,7 \cdot 10^{-4}$ Па и $p_O = 7,7 \cdot 10^{-4}$ Па. Парциальные давления $AlO(г)$ и $Al_2O(г)$ намного меньше ($p_{AlO} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ Па, $p_{Al_2O} = 6,4 \cdot 10^{-6}$ Па [4]). При конгруэнтном испарении Al_2O_3 $p_{Al} \sim 2/3 p_O$. Отсюда общее давление газа над Al_2O_3 (точка пересечения изотермы с кривой 1 – 2 на p – T -диаграмме) составляет $p_{общ} = 10^{-2,9}$ Па.

Кривая содержания алюминия в газе имеет ретроградный характер. Максимальное содержание алюминия в газе достигается при давлении 10^{-2} Па. Подробное исследование состава и давления газа в системе $Al - O$ содержится в работах [3, 4, 6, 7].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова, И.Л. Рогельберга. – М.: Металлургия, 1970. Т. 1, 2. – 928 с.
2. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова, И.Л. Рогельберга. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.

3. Porter R.F., Schissel P., Inghram M.G. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 339 – 342.
4. Drowart J., DeMaria G., Burns R.P., Inghram M.G. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 1366 – 1372.
5. Yanagida L.H., Kröger F.A. // J. Amer. Ceram. Soc. 1967. V. 51. P. 700 – 706.
6. Herstad O., Motzfeldt K. // Rev. Int. Hautes Temp. Ref. 1966. V. 3. P. 291 – 300.
7. Alcock C.B., Peleg M. // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1967. V. 66. P. 217 – 232.

МЫШЬЯК – КАДМИЙ

Растворимость мышьяка и кадмия в твердом состоянии друг в друге очень мала. В системе образуются два соединения: $CdAs_2$ и Cd_3As_2 , причем последний известен в четырех модификациях. Сведения о кристаллической структуре арсенидов кадмия приведены в табл. 4 [1, 2].

Проекция линий максимальной растворимости системы кадмий – мышьяк на плоскость температура – состав представлена на рис. 102 [1].

Таблица 4. Кристаллическая структура арсенидов кадмия

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм	
		a	c
α - Cd_3As_2	Тетрагон.	1,26	2,54
α' - Cd_3As_2	"	1,27	2,55
α'' - Cd_3As_2	"	0,90	1,27
β - Cd_3As_2	Кубич.	0,64	–
$CdAs_2$	Тетрагон.	0,465	0,793

Равновесие сплавов системы кадмий – мышьяк с газом исследовано в работах [3 – 11]. Как над сплавами кадмия с 0,32 – 7,4 % As (ат.), так и над арсенидами равновесная газовая фаза содержит атомы Cd и As, а также молекулы As_2 , As_3 , As_4 . Соотношение этих компонентов газовой фазы зависит от состава конденсированных фаз и условий равновесия. Арсенид Cd_3As_2 испаряется конгруэнтно, а $CdAs_2$ – с разложением на Cd_3As_2 и As [3 – 5,7].

Зависимость общего равновесного давления газа от температуры при диссоциации Cd_3As_2 выражается уравнением [5]

$$\lg p (\text{Па}) = -6600/T + 11,12,$$

а при диссоциации $CdAs_2$ – уравнением [5]

$$\lg p (\text{Па}) = -7100/T + 13,12.$$

Наиболее подробно равновесное давление в системе кадмий – мышьяк исследовано в работах [10, 11], данные которых положены в основу p – T -диаграммы, показанной на рис. 103.

На диаграмме рис. 103 кривые 4 – 11 – 23 и 3 – 35 относятся к кипению и сублимации чистых кадмия и мышьяка соответственно [12].

Вертикальные линии 1 – 24 и 2 – 25 обозначают трехфазные равновесия $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Cd}$ и $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{CdAs}_2$ и заканчиваются в точках четырехфазного равновесия $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{CdAs}_2 \rightleftharpoons \Gamma$, которые расположены при давлениях гораздо более низких, чем это обозначено на рис. 103.

Линия 11 – 26 обозначает плавление кадмия. Выходящая из точки 11 кривая 11 – 6 трехфазного равновесия $\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ в точке минимума касается при низком давлении продолжения кривой 10 – 12 конгруэнтного испарения $\alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2$ и заканчивается в точке четырехфазного равновесия $\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \Gamma$, лежащей при низком давлении на продолжении кривой 9 – 13 трехфазного равновесия $\alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки четырехфазного равновесия берет начало линия 6 – 27 трехфазного равновесия $\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2$.

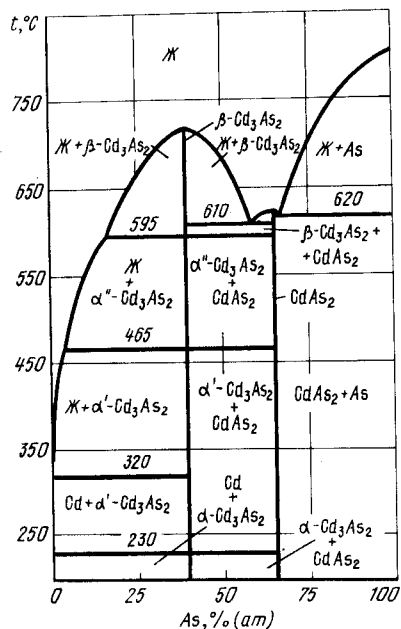


Рис. 102. Проекция линий максимальной растворимости системы Cd – As на плоскость температура – состав [1]

Аналогичное расположение имеют практически сливающиеся друг с другом пары линий 13 – 28, 14 – 29 и 16 – 30, 17 – 31.

В точке 13 имеет место четырехфазное равновесие $\alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Координаты этой точки: температура 465 °С, давление 10^3 Па. Из точки 13 выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 13 – 9 ($\alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 13 – 28 ($\alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$), 13 – 12 – 14 ($\alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 13 – 17 ($\alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая построена по экспериментальным данным [5, 10].

Точка 14 (температура 465 °С, давление $9 \cdot 10^2$ Па) соответствует четырехфазному равновесию $\alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{CdAs}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходит четыре кривые трехфазных равновесий: 14 – 7 ($\alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{CdAs}_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 14 – 16 ($\alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{CdAs}_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 14 – 29 ($\alpha'\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{CdAs}_2$) и уже упомянутая кривая 14 – 12 – 13. Кривые 14 – 7 и 14 – 16 построены по экспериментальным данным [10].

В точке 16 (температура 595 °С, давление $1,3 \cdot 10^4$ Па) в равновесии находятся фазы $\beta\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{CdAs}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из нее выходят, кроме кривой 16 – 14, еще три кривые трехфазных равновесий: 16 – 30 ($\beta\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{CdAs}_2$), 16 – 15 – 17 ($\alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 16 – 18 ($\beta\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{CdAs}_2 \rightleftharpoons \Gamma$).

Точка 17 (температура 595 °С, давление $1,2 \cdot 10^4$ Па) обозначает четырехфазное

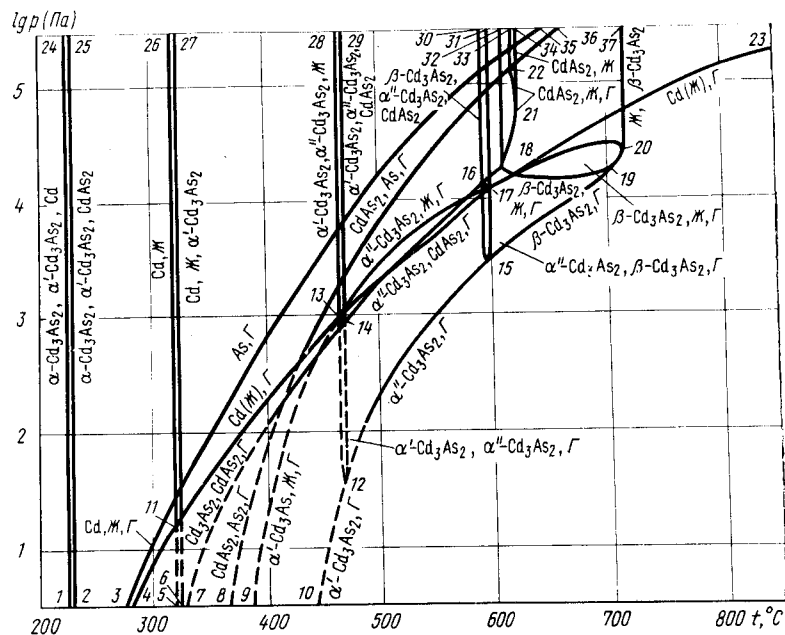


Рис. 103. p – T-диаграмма состояния системы Cd – As

равновесие $\alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из нее выходят кривые трехфазных равновесий 17 – 31 ($\alpha''\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$), 17 – 20 ($\beta\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и уже названные 17 – 15 – 16 и 17 – 13.

Четырехфазному равновесию $\beta\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{CdAs}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ соответствует точка 18 (температура 610 °С, давление $1,7 \cdot 10^4$ Па), а трехфазным равновесиям $\beta\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{CdAs}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\text{CdAs}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta\text{-Cd}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ кривые 18 – 32, 18 – 21 и 18 – 19 – 20 – 17. Последняя кривая имеет максимум при температуре 721 °С [1] (по данным [10], 715 °С). Касательной к точке максимума является вертикальная линия 19 – 37 конгруэнтного плавления $\beta\text{-Cd}_3\text{As}_2$. В точке 19 линии 18 – 19 – 20 – 17 касается кривая 19 – 15 – 12 – 10 конгруэнтного испарения Cd_3As_2 , имеющего, как и любое моновариантное равновесие, собственную кривую на p – T-диаграмме. Среди всех сплавов системы кадмий – мышьяк испаряющийся Cd_3As_2 имеет минимальное давление.

В точке 21 (температура 621 °С, давление $5 \cdot 10^4$ Па) конгруэнтно плавящийся CdAs_2 находится в равновесии с газом. Линия 21 – 34 обозначает конгруэнтное плавление CdAs_2 .

В точке 22 (температура 620 °С, давление $1,3 \cdot 10^5$ Па) в равновесии находятся четыре фазы $\text{CdAs}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{As} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 22 – 21 ($\text{CdAs}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 22 – 34 ($\text{CdAs}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{As}$), 22 – 8 ($\text{CdAs}_2 \rightleftharpoons \text{As} \rightleftharpoons \Gamma$) и 22 – 36 ($\text{Ж} \rightleftharpoons \text{As} \rightleftharpoons \Gamma$). Кривые 22 – 8, 22 – 21, как и кривые 21 – 18, 18 – 19 – 20 – 17, 18 – 16, нанесены по экспериментальным данным [10].

Характерные изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы кадмий – мышьяк представлены на рис. 104 и 105.

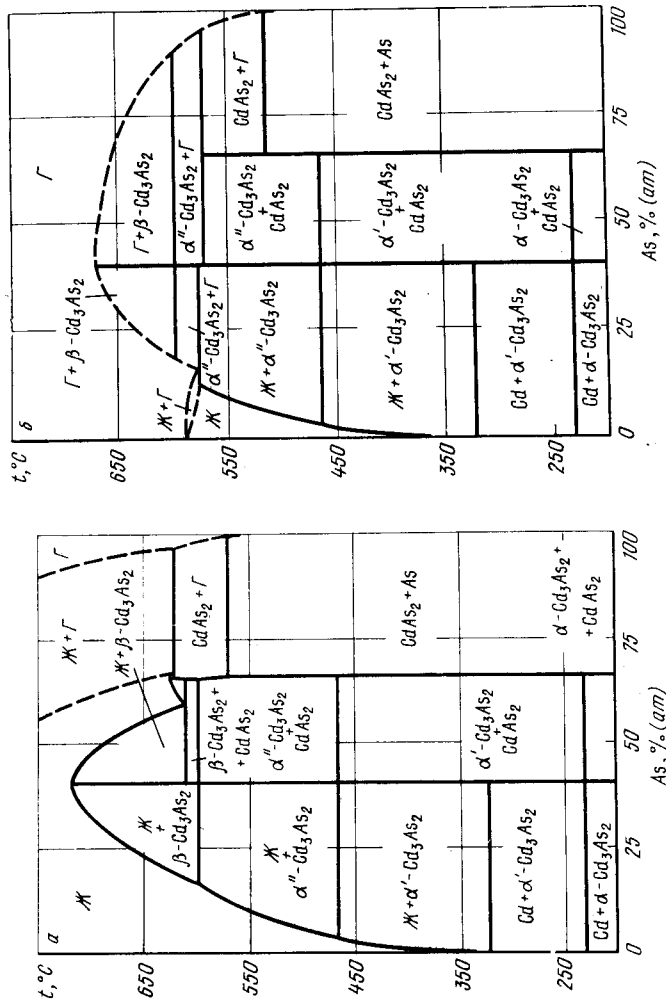


Рис. 104. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Cd – As при давлении 4·10⁴ Па (а) и 10⁴ Па (б)

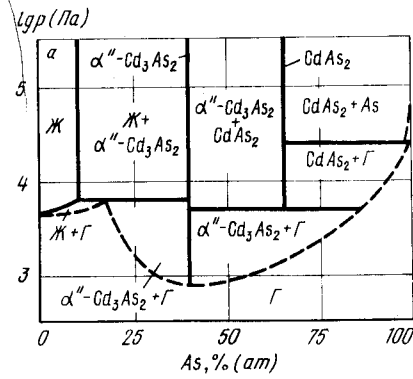
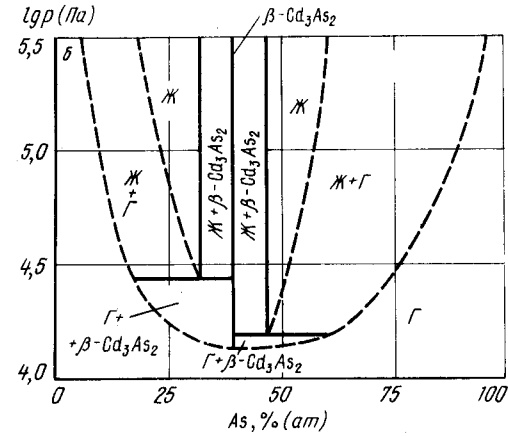


Рис. 105. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cd – As при температуре 550 (а) и 700 °С (б)



Изобара $p = 4 \cdot 10^4$ Па пересекает на p – T -диаграмме десять кривых трехфазных равновесий: 1 – 24, 2 – 25, 6 – 27, 13 – 28, 14 – 29, 8 – 22, 16 – 30, 17 – 31, 18 – 32, 18 – 21. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 104, а десять горизонтальных безвариантных реакций. Восемь из них, представляющие точки пересечения изобары $p = 4 \cdot 10^4$ Па с кривыми 1 – 24, 2 – 25, 6 – 27, 13 – 28, 14 – 29, 16 – 30, 17 – 31 и 18 – 32, на диаграммах рис. 102 и 104, а занимают одинаковое положение, так как обозначают равновесие конденсированных фаз. При температуре 570 °С (точка пересечения изобары $p = 4 \cdot 10^4$ Па с кривой 8 – 22 на p – T -диаграмме) в равновесии с CdAs₂ и твердым As находится газ. Чистый мышьяк сублимирует при 540 °С (точка пересечения изобары $p = 4 \cdot 10^4$ Па с кривой 3 – 35 на p – T -диаграмме). При температуре 620 °С (точка пересечения изобары $p = 4 \cdot 10^4$ Па с кривой 18 – 21 на p – T -диаграмме) CdAs₂ разлагается на жидкость близкого к CdAs₂ состава, и газ.

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p – T -диаграмме также десять кривых трехфазных равновесий: 1 – 24, 2 – 25, 6 – 27, 13 – 28, 14 – 29, 8 – 22, 16 – 14, 17 – 13, 16 – 15 и 15 – 17. Из десяти горизонтальных безвариантных реакций на диаграмме рис. 104, б новыми по сравнению с рис. 104, а являются пять. При температуре 515 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 8 – 22 на p – T -диаграмме) в равно-

весаи находятся $CdAs_2$, As и газ. При температуре $580^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 16 – 14 на p – T -диаграмме) $CdAs_2$ разлагается на α'' - Cd_3As_2 и газ. При несколько более высокой температуре (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 17 – 13 на p – T -диаграмме) α'' - Cd_3As_2 , жидкость и газ. Практически при одинаковой температуре $595^\circ C$ (точки пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривыми 16 – 15 и 15 – 17 на p – T -диаграмме) на диаграмме рис. 104, б расположены две горизонтали. Обе они представляют равновесие α'' - и β - Cd_3As_2 с газом. Но в одном случае газ обогащен кадмием, а в другом – мышьяком. Конгруэнтное испарение β - Cd_3As_2 происходит при температуре $675^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 15 – 19 на p – T -диаграмме).

На изотермическом сечении рис. 105, а три горизонтали безвариантных реакций, так как изотерма $t = 550^\circ C$ пересекает на p – T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 8 – 22, 17 – 13 и 16 – 14. При давлении $2,5 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 550^\circ C$ с кривой 8 – 22 на p – T -диаграмме) в равновесии находятся $CdAs_2$, твердый As и газ. При давлении $6 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 550^\circ C$ с кривой 17 – 13 на p – T -диаграмме) испаряется смесь α'' - Cd_3As_2 и жидкости содержащей 10 % (ат.) As , а при давлении $5 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 550^\circ C$ с кривой 16 – 14 на p – T -диаграмме) $CdAs_2$ разлагается на α'' - Cd_3As_2 и газ. Конгруэнтное испарение α'' - Cd_3As_2 происходит при давлении $9 \cdot 10^2$ Па (точка пересечения изотермы $t = 550^\circ C$ с кривой 15 – 12 на p – T -диаграмме).

Изотерма $t = 700^\circ C$ пересекает на p – T -диаграмме две кривые трехфазных равновесий: 17 – 20 и 19 – 18. В связи с этим на изотермическом сечении рис. 105, б две горизонтали безвариантных реакций. В обоих равновесиях участвуют β - Cd_3As_2 , жидкость и газ. Но в одном случае (давление $2,8 \cdot 10^4$ Па, точка пересечения изотермы $t = 700^\circ C$ с кривой 17 – 20 на p – T -диаграмме) жидкость и газ обогащены кадмием, а в другом случае – мышьяком (давление $1,6 \cdot 10^4$ Па, точка пересечения изотермы $t = 700^\circ C$ с кривой 19 – 18 на p – T -диаграмме). Конгруэнтное испарение β - Cd_3As_2 происходит при давлении $1,4 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 700^\circ C$ с кривой 19 – 15 на p – T -диаграмме).

Приложение высокого давления приводит к появлению у арсенидов кадмия новых кристаллических модификаций, обозначенных на p – T -диаграмме этих арсенидов (рис. 106, а и 106, б) γ - Cd_3As_2 и $CdAs_2$ (II) [13, 14]. Арсенид γ - Cd_3As_2 имеет гексагональную структуру с параметрами $a = 0,430$ нм, $c = 0,637$ нм [13].

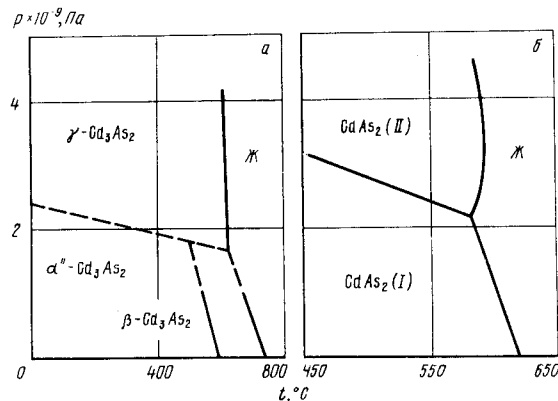


Рис. 106. Влияние высокого давления на фазовые превращения Cd_3As_2 (а) $CdAs_2$ (б) [13, 14]

1. Вол А.Е., Казан И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. Т. 4: Справочник. – М.: Наука, 1979. – 576 с.
2. Pietaszko A., Lukaszewicz K. // Phys. Status Solidi (a). 1973. V. 18. P. 723.
3. Иванов Ю.М., Каллер Я.А. – В кн.: Халькогениды цинка, кадмия и ртути. – М.: Металлургия, 1973. – С. 57.
4. Silvey G.A., Lyans V.J., Silvestry V.J. // J. Electrochem. Soc. 1961. V. 108. P. 653 – 659.
5. Lyons V.J., Silvestry V.J. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 266.
6. Несмеянов Ан.Н., Иофа Б.З., Стрельников А.А., Фирсов В.Г. // ЖФХ. 1956. Т. 30. С. 1250 – 1256.
7. Westmore J.B., Mann K.H., Tickner A.W. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 606 – 609.
8. Zdanovicz L., Zdanovicz W. // Experim. Technik. Physik. 1970. Bd 18. S. 185 – 189.
9. Калеев Е.С., Маренкин С.Ф., Пономарев В.Ф., Шевченко В.Я. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 27. № 7. С. 1788 – 1791.
10. Нипан Г.Д., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х. // ЖНХ. 1982. Т. 27. № 7. С. 1788 – 1791.
11. Nipan G.D., Greenberg J.H., Lazarev V.B. // Mater. Res. Bull. 1985. V. 29. № 9. P. 115 – 1122.
12. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. – М.: Наука, 1980. – 272 с.
13. Jayaraman A., Anantharaman T.R., Klement W. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 1605 – 1610.
14. Clark J.B., Pistorius C.W.F.T. // High Temp. – High Pressur. 1973. V. 3. P. 319 – 322.

МЫШЬЯК – ЦИНК

Цинк образует с мышьяком два стабильных соединения. $ZnAs_2$ имеет моноклинную решетку с параметрами $a = 0,928$ нм, $b = 0,772$ нм, $c = 0,799$ нм, $\beta = 102^\circ$. Zn_3As_2 известен в двух модификациях. Высокотемпературный β - Zn_3As_2 имеет г.ц.к. решетку, низкотемпературный α - Zn_3As_2 тетрагональную ($a = 1,178$ нм, $c = 2,365$ нм) [1]. Области гомогенности обоих соединений, а также твердых растворов на основе цинка и мышьяка, очень малы.

Изотермы парциальных давлений Zn и As_4 над фазой β - Zn_3As_2 , дающие представления о составе конгруэнтно испаряющейся фазы, ее области гомогенности и зависимости температуры конгруэнтного испарения от давления, показаны на рис. 107, а [9], а константы температурных зависимостей парциальных давлений для разных составов – в табл. 4а [9].

Проекция линий максимальной растворимости системы цинк – мышьяк на плоскость температура – состав показана на рис. 107 [2].

В работах [3, 4] предложена p – T -диаграмма состояния, которая положена в основу диаграммы рис. 108.

На p – T -диаграмме рис. 108 кривые 3 – 17 – 26 и 5 – 13 представляют равновесное давление пара над чистыми мышьяком и цинком, кривая 7 – 25 – плавление мышьяка.

Содержание мышьяка практически не влияет на температуру плавления цинка, поэтому и кривые 1 – 18 плавления цинка и 2 – 19 трехфазного равновесия $Zn \rightleftharpoons \alpha$ - Zn_3As_2 практически сливаются друг с другом. Кривая 2 – 19 заканчивается в точке четырехфазного равновесия $Zn \rightleftharpoons \alpha$ - $Zn_3As_2 \rightleftharpoons \beta$, находящейся при дав-

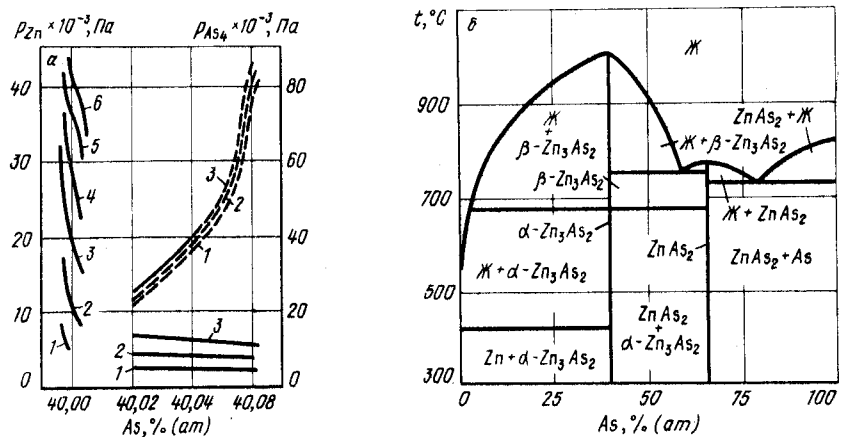


Рис. 107. Парциальные давления Zn (—) и As₄ (---) при температуре (°C) 750 (1), 800 (2), 850 (3), 870 (4), 890 (5), 900 (6) (а) и проекция линий максимальной растворимости системы Zn – As на плоскость температура – состав [2 – 6] (б)

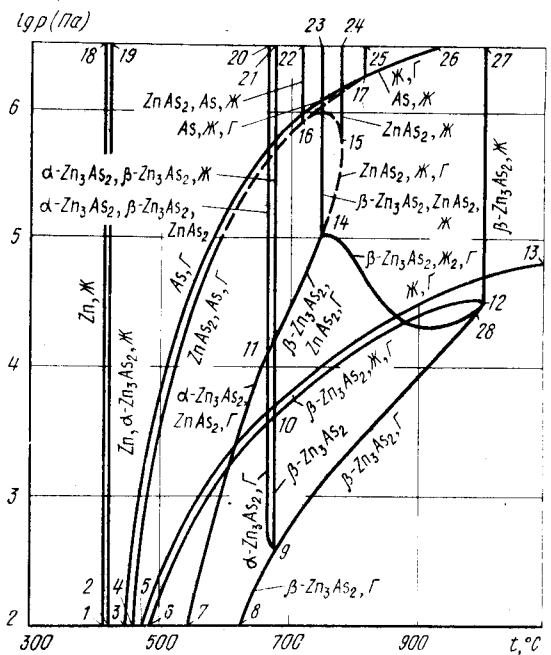


Рис. 108. p – T-диаграмма состояния системы Zn – As

Таблица 4а. Константы температурной зависимости $\lg p$ (кПа) = A – B/T) парциальных давлений компонентов над фазой $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2$

Содержание As, % (ат.)	Цинк		Мышьяк	
	A	B	A	B
Равновесие $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2$, насыщенного Zn				
39,995	7,3	6500	11,1	17500
39,906	7,4	6700	10,5	16400
39,947	7,5	6900	10,0	15500
39,998	7,7	7200	8,4	13500
39,999	8,0	7500	6,9	11600
40,000	8,2	7700	5,9	10300
40,001	8,5	8200	3,7	7600
40,002	8,6	8300	3,2	6800
40,003	9,5	9300	2,1	750
Равновесие $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2$, насыщенного As				
40,002	8,9	9400	1,7	420
40,045	8,8	9400	2,0	410
40,052	8,8	9400	2,1	420
40,055	8,8	9400	2,2	410
40,062	8,8	9400	2,3	420

лениях более низких, чем это обозначено на рис. 108. Из этой точки выходит кривая 6 – 10 трехфазного равновесия $\alpha\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. В точке 10 (температура 672 °C, давление $4 \cdot 10^3$ Па) в равновесии находятся $\alpha\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки начинаются кривые трехфазных равновесий: 10 – 12 ($\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 10 – 21 ($\alpha\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$) и 10 – 9 – 11 ($\alpha\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая имеет минимум в точке касания с кривой 8 – 28 конгруэнтного испарения Zn_3As_2 [3 – 5].

Точка 11 (температура ~ 672 °C, давление ~ 10^4 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\alpha\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{ZnAs}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки, кроме кривой 11 – 9, выходят кривые трехфазных равновесий 11 – 20 ($\alpha\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{ZnAs}_2$), 11 – 7 ($\alpha\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{ZnAs}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 11 – 14 ($\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{ZnAs}_2 \rightleftharpoons \Gamma$).

Последняя кривая заканчивается в точке 14 четырехфазного равновесия $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{ZnAs}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ (температура 753 °C, давление 10^5 Па). Практически вертикальная кривая 14 – 23 обозначает равновесие конденсированных фаз $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{ZnAs}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$, кривая 14 – 15 – равновесие $\text{ZnAs}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, кривая 14 – 28 – 12, имеющая минимум, – равновесие $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Касательными к этой кривой являются кривые конгруэнтного испарения (28 – 9) и плавления (12 – 27) $\beta\text{-Zn}_3\text{As}_2$, причем точки касания не совпадают друг с другом. Точка 15 касания линии 15 – 24 конгруэнтного плавления ZnAs_2 с кривой 14 – 15 имеет координаты: температура 768 °C, давление $3,3 \cdot 10^5$ Па [6]. Соединение ZnAs_2 испаряется инконгруэнтно [3, 4, 6 – 8] и поэтому собственной кривой на p – T-диаграмме не имеет.

В точке 16 (температура 723 °С, давление $\sim 9 \cdot 10^5$ Па) осуществляется четырехфазное равновесие $ZnAs_2 \rightleftharpoons As \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 16 – 4 ($ZnAs_2 \rightleftharpoons As \rightleftharpoons \Gamma$), 16 – 22 ($ZnAs_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons As$), 16 – 17 ($As \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 16 – 15 ($ZnAs_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая отличается от обозначенной таким же образом кривой 15 – 14 тем, что участвующие в равновесии $ZnAs_2$ и жидкость насыщены мышьяком, а не цинком.

Изобарные сечения диаграммы состояния системы цинк – мышьяк при давлениях выше ординаты точки 17 совпадают с рис. 107. Два изобарных сечения при более низких давлениях показаны на рис. 109.

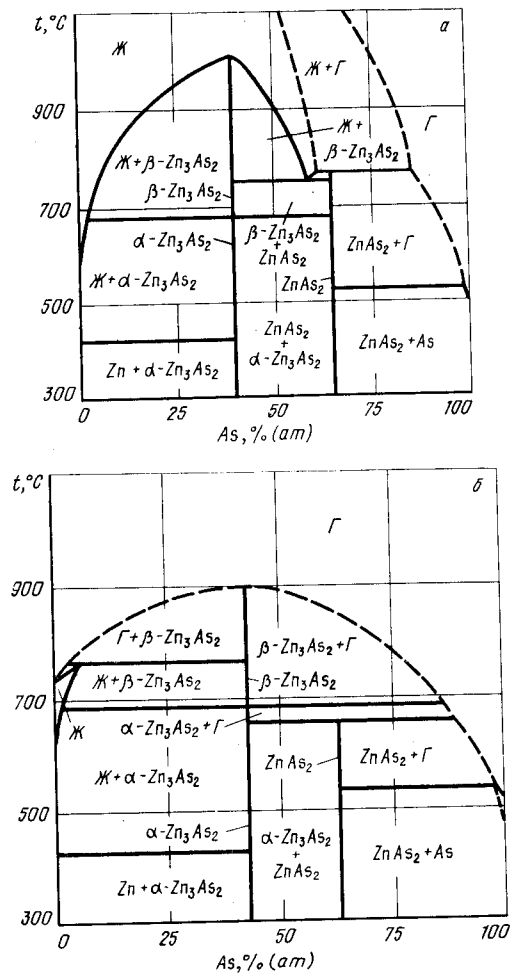


Рис. 109. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Zn – As при давлениях $5 \cdot 10^5$ Па (а) и $8 \cdot 10^3$ Па (б)

Изобара $p = 5 \cdot 10^5$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме шесть кривых трехфазного равновесия: 2 – 19, 4 – 16, 11 – 20, 10 – 21, 14 – 23 и 14 – 15. Поэтому на изобарном сечении рис. 109, а шесть горизонталей безвариантных равновесий. Горизонталю,

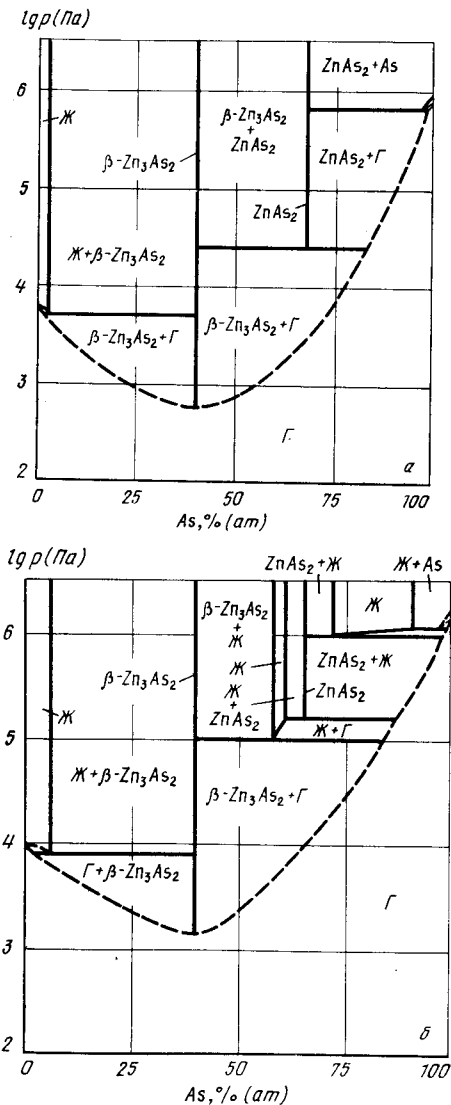


Рис. 110. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Zn – As при температурах 700 °С (а) и 760 °С (б)

соответствующие точкам пересечения изобары $p = 5 \cdot 10^5$ Па с кривыми равновесия конденсированных фаз (2 - 19, 11 - 20, 10 - 21, 14 - 23), и прилегающие к ним участки имеют такую же структуру, как и на рис. 107. При температуре 525 °С (точка пересечения изобары $p = 5 \cdot 10^5$ Па с кривой 4 - 16 на p - T -диаграмме) на рис. 109, а нанесена горизонталь равновесия $ZnAs_2 \rightleftharpoons As \rightleftharpoons \Gamma$. При температуре 770 °С (точка пересечения изобары $p = 5 \cdot 10^5$ Па с кривой 14 - 15 на p - T -диаграмме) $ZnAs_2$ разлагается на жидкость, обогащенную цинком, и газ.

Изобара $p = 8 \cdot 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме также шесть кривых трехфазного равновесия: 2 - 19, 4 - 16, 7 - 11, 9 - 11, 10 - 21, 10 - 21, а на изобарном сечении рис. 109, б также шесть горизонталей безвариантного равновесия. Равновесия, соответствующие точкам пересечения изобары $p = 8 \cdot 10^3$ Па с кривыми 2 - 19 и 10 - 21, остались неизменными по сравнению с рис. 107 и 109, а. При температуре 760 °С (точка пересечения изобары $p = 8 \cdot 10^3$ Па с кривой 10 - 12 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая 5 % (ат.), разлагается на β - Zn_3As_2 и газ. При температуре 530 °С (точка пересечения изобары $p = 8 \cdot 10^3$ Па с кривой 4 - 16 на p - T -диаграмме) твердый мышьяк находится в равновесии с $ZnAs_2$ и газом. При температуре 650 °С (точка пересечения изобары $p = 8 \cdot 10^3$ Па с кривой 10 - 12 на p - T -диаграмме) $ZnAs_2$ разлагается на α - Zn_3As_2 и газ, а при температуре полиморфного превращения (точка пересечения изобары $p = 8 \cdot 10^3$ Па с кривой 10 - 21 на p - T -диаграмме) в равновесии с газом находятся обе модификации Zn_3As_2 . Конгруэнтное испарение β - Zn_3As_2 происходит при температуре 900 °С (точка пересечения изобары $p = 3 \cdot 10^8$ Па с кривой 9 - 28 на p - T -диаграмме).

Два изотермических сечения диаграммы состояния системы цинк - мышьяк представлены на рис. 110.

Изотерма $t = 700$ °С пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 4 - 16, 11 - 14, 10 - 12. Поэтому на изотермическом сечении рис. 110, а три горизонталей безвариантных равновесий. При давлении $\sim 6 \cdot 10^5$ Па (точка пересечения изотермы $t = 700$ °С с кривой 4 - 16 на p - T -диаграмме) твердый мышьяк находится в равновесии с $ZnAs_2$ и газом. При давлении $2,5 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 700$ °С с кривой 11 - 14 на p - T -диаграмме) $ZnAs_2$ разлагается на β - Zn_3As_2 и газ, а при давлении $5 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 700$ °С с кривой 10 - 12 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая 2 % (ат.) As, разлагается на β - Zn_3As_2 и газ. Конгруэнтное испарение β - Zn_3As_2 происходит при давлении $6 \cdot 10^2$ Па.

Изотерма $t = 760$ °С пересекает на p - T -диаграмме пять кривых трехфазных равновесий: 16 - 17, 16 - 15, 15 - 14, 14 - 28 и 10 - 12. Точкам пересечения соответствуют пять горизонталей безвариантных реакций на изотермическом сечении рис. 110, б. При давлении $1,3 \cdot 10^6$ Па осуществляется равновесие $As \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ (точка пересечения изотермы $t = 760$ °С с кривой 16 - 17 на p - T -диаграмме). При давлении $\sim 10^6$ Па (точка пересечения изотермы $t = 760$ °С с кривой 16 - 15 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая ~ 72 % (ат.) As, разлагается на $ZnAs_2$ и газ. Из $ZnAs_2$ и газа при давлении $1,6 \cdot 10^5$ Па (точка пересечения изотермы $t = 760$ °С с кривой 15 - 14 на p - T -диаграмме) вновь образуется жидкость, но содержащая уже только ~ 62 % (ат.) As. При давлении 10^5 Па (точка пересечения изотермы $t = 760$ °С с кривой 14 - 28 на p - T -диаграмме) жидкость [~ 60 % (ат.) As] разлагается на β - Zn_3As_2 и газ. При давлении $8 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 760$ °С с кривой 10 - 12 на p - T -диаграмме) жидкость на основе цинка разлагается на β - Zn_3As_2 и газ. Конгруэнтное испарение β - Zn_3As_2 происходит при давлении $1,4 \cdot 10^3$ Па.

Изотермические сечения при других температурах подробно обсуждены в работах [3, 4].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 2. Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. - М.: Металлургия, 1970. - 455 с.
2. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1. Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. - М.: Металлургиздат, 1962. - 608 с.
3. Гуськов В.П., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Котляр А.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. С. 532 - 537.
4. Lazarev V.B., Guskov V.N., Geeberg J.H. // Mat. Res. Bull. 1981. V. 16. P. 1113 - 1120.
5. Schoonmaker R.C., Lemmerman K.J. // J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17. P. 139 - 143.
6. Lyons V.J. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 1142 - 1144.
7. Munir Z.A., Benavides M.E., Meschi D.J. // High Temp. Sci. 1974. V. 6. P. 73 - 76.
8. Маренкин С.Р., Шевченко В.Я., Стеблевский А.В., Алиханян А.С., Горгороки В.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16. № 10. С. 1757 - 1759.
9. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.В., Котляр А.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2319 - 2326.

ЗОЛОТО - ФОСФОР

В системе Au - P образуется одно соединение Au_2P_3 . Взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии не обнаружено [1]. Растворение фосфора в жидком золоте снижает его температуру плавления при $p = 10^5$ Па до 935 °С [2].

Основную часть равновесного газа над сплавами Au - P составляют пары фосфора. Равновесное давление фосфора при диссоциации Au_2P_3 , измеренное тензометрическим методом [3], составляет:

$t, ^\circ\text{C} \dots\dots\dots$	562	592	622	662	697
$p_p, \text{Па} \dots\dots\dots$	$2,5 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	$8,6 \cdot 10^4$

Согласующиеся с этими данными результаты получены в работе [4].

Участок p - T -диаграммы состояния системы Au - P представлен на рис. 111. На этой диаграмме кривая 1 - 3, построенная по экспериментальным данным [3], соответствует трехфазному равновесию $Au_2P_3 \rightleftharpoons Au \rightleftharpoons \Gamma$, а кривая 2 - 4 - трехфазному равновесию $Au \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$. Про последнюю кривую известно [2], что она проходит через точку с координатами: температура 935 °С, давление 10^5 Па и заканчивается при очень низком давлении в тройной точке золота (температура 1063 °С). Экстраполяция кривых 1 - 3 и 2 - 4 до взаимного пересечения показывает, что при температуре ~ 900 °С и давлении $\sim 10^6$ Па должна находиться точка четырехфазного равновесия $Au_2P_3 \rightleftharpoons Au \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Au - P при давлении 10^5 Па показано на рис. 112. Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривую 1 - 3 при температуре 720 °С и кривую 2 - 4 при температуре 935 °С. Первой из этих температур на диаграмме рис. 112 соответствует горизонталь разложения Au_2P_3 на твердый раствор фосфора в золоте и газ, второй - горизонталь равновесия газа с твердыми и жидкими растворами фосфора в золоте. Жидкость, участвующая в трехфазном равновесии $Au \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$, содержит 13,6 % P (ат.).

При более высоких температурах растворимость фосфора в жидкости и на границе Ж/(Ж + Au) составляет [5]:

Содержание P, % (ат.)	2,18	7,17	9,21	10,21	12,00
Граница (Г + Ж), $t, ^\circ\text{C} \dots\dots\dots$	-	1650	1575	1420	1135
Граница Ж/(Ж + Au), $t, ^\circ\text{C} \dots\dots\dots$	1021	1011	1004	982	-

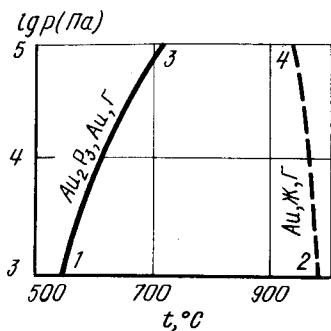


Рис. 111. Участок p – T -диаграммы состояния системы Au – P

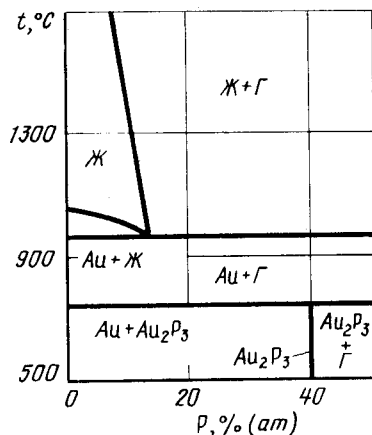


Рис. 112. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Au – P при давлениях 10^5 Па

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вол А.Е., Казан И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 3. Справочник: – М.: Наука, 1976. – 814 с.
2. Vogel R., Dobbener R., Strathmann O. // Z. Metallkunde. 1959. Bd 50. S. 130 – 135.
3. Haraldsen H., Biltz W. // Z. Elektrochem. 1931. Bd 37. S. 502 – 508.
4. Myers C.E., Conti T.J., Marley N.F. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 48. P. 213 – 234.
5. Okamoto H., Massalski T.B. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. P. 490 – 491.

БАРИЙ – ВОДОРОД

Барий образует только один гидрид BaH_2 , который при температуре $550^\circ C$ претерпевает аллотропическое превращение. Низкотемпературный α - BaH_2 имеет орторомбическую решетку с параметрами $a = 0,6788$ нм, $b = 0,7829$ нм, $c = 0,4167$ нм. Высокотемпературный β - BaH_2 имеет о.ц.к. решетку с параметром $a = 0,9465$ нм [1]. В системе Ba – H не обнаружено гидрида с малым содержанием водорода, аналогичного γ -гидридам в системах кальция и стронция с водородом.

Водород в значительных количествах растворяется в твердом барии. Температура плавления бария увеличивается при растворении водорода с 710 до $950^\circ C$. Последняя температура представляет собой температуру перитектического распада твердого раствора водорода в барии на жидкость и дигидрид бария. Температура плавления дигирида бария, полученная путем экстраполяции кривой ликвидуса, оценена равной $1200^\circ C$.

Равновесное давление при диссоциации дигирида бария в области температур $350 - 600^\circ C$ приведено ниже [2]:

Температура, $^\circ C$	350	500	550	600
Давление, Па	1,33	4,00	21,3	31,9

Изотермы растворимости водорода при температурах $735 - 950^\circ C$ (рис. 113) измерены в работе [3]. Для равновесного давления водорода над двухфазными сплавами Ba + BaH_2 при температурах, указанных выше, справедливо соотношение

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -9984/T + 12,75.$$

Давление пара над чистым барием [4] намного ниже парциального давления водорода над сплавами Ba – BaH_2 , поэтому последнее можно принять равным общему давлению.

Равновесие конденсированных фаз в системе Ba – H исследовано методами химического, термического и рентгеновского анализов в условиях равновесного давления водорода в работе [5]. Данные этой работы, дополненные положением нижней границы области гомогенности β - BaH_2 (точки перегиба на правых ветвях изотерм рис. 113) и горизонталью трехфазного равновесия β - $BaH_2 \rightleftharpoons \alpha$ - $BaH_2 \rightleftharpoons \Gamma$, представлены в виде проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав на рис. 114.

На основании имеющихся экспериментальных данных был предложен приближенный вариант p – T -диаграммы состояния системы Ba – H (рис. 115). На этой схеме кривые 1 – 2, 2 – 6 и 2 – 10 обозначают превращения чистого бария. Кривая 2 – 5 представляет трехфазное равновесие Ba \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г. В точке 5 имеет место четырехфазное равновесие Ba \rightleftharpoons β - BaH_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г. Координаты этой точки – температура $950^\circ C$, давление $\sim 10^4$ Па. Кривая 5 – 7 трехфазного равновесия β - $BaH_2 \rightleftharpoons$ Ж \rightleftharpoons Г заканчивается в точке 7 плавления дигирида бария. Процессу плавления дигирида

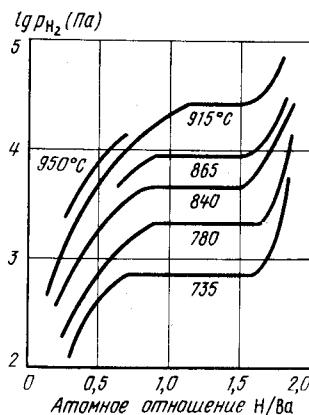


Рис. 113. Изотермы растворимости водорода в сплавах Ba – BaH_2 [3]

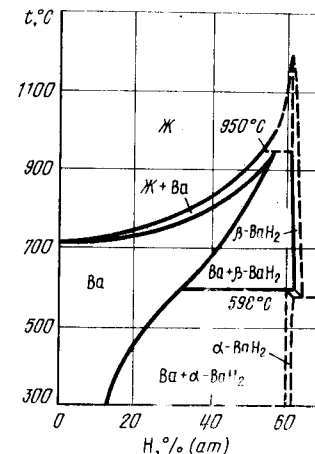


Рис. 114. Проекция линий максимальной растворимости системы Ba – H на плоскость температура – состав [1]

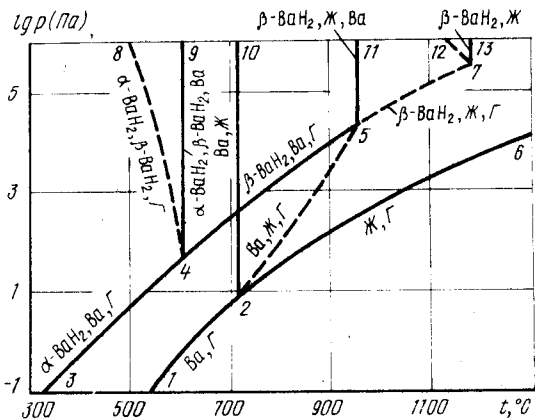


Рис. 115. Схема $p - T$ -диаграммы состояния системы Ва - Н [4]

бария отвечает кривая 7 - 13. Трехфазное равновесие $\beta\text{-BaH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ (кривая 7 - 12) отличается от рассмотренного выше (кривая 5 - 7) тем, что в нем участвует дигидрид бария, насыщенный водородом. Точка 4 представляет положение четырехфазного равновесия $\text{Ba} \rightleftharpoons \alpha\text{-BaH}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-BaH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ (температура 598 °С, давление 30 Па). Из этой точки исходит кривая трехфазного равновесия $\alpha\text{-BaH}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} \rightleftharpoons \Gamma$, построенная по экспериментальным данным [2, 3, 5]. Положение кривой 4 - 5 трехфазного равновесия $\beta\text{-BaH}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} \rightleftharpoons \Gamma$ определено по данным работы [3]. Кривая 4 - 9 равновесия конденсированных фаз является практически вертикальной. Из точки 4 начинается также кривая 4 - 8 равновесия $\alpha\text{-BaH}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-BaH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. О положении этой кривой известно только, что она расположена при более низких температурах, чем кривая 4 - 9.

Если рассматривать изобарные сечения $p - T$ -диаграммы состояния системы Ва - Н при давлениях выше точки 7, то легко убедиться, что они соответствуют диаграмме рис. 114, если ограничиться рассмотрением сплавов, содержание водорода в которых не превышает 66 % (ат.).

Понижение давления приводит к изменению вида изобарных сечений. На рис. 116 показано изобарное сечение при давлении 10^3 Па. Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме (см. рис. 115) по мере увеличения температуры кривые трехфазных равновесий 4 - 8, 4 - 9, 4 - 5 и 2 - 5. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 116, а четыре горизонтали безвариантных реакций.

Самой низкотемпературной из этих реакций является образование фазы $\beta\text{-BaH}_2$ из водорода и фазы $\alpha\text{-BaH}_2$. Следующая безвариантная реакция протекает при 598 °С и представляет собой разложение $\alpha\text{-BaH}_2$ на твердый раствор водорода в барии и $\beta\text{-BaH}_2$. Состав обеих модификаций дигирида бария в условиях трехфазного равновесия близок к стехиометрическому, вследствие этого двухфазная область между $\alpha\text{-BaH}_2$ и $\beta\text{-BaH}_2$ очень узкая. Твердый раствор на основе бария, находящийся в равновесии с α - и $\beta\text{-BaH}_2$, содержит ~ 33 % (ат.) Н. В целом кривая растворимости водорода в барии до температуры 760 °С имеет такой же вид, как и на рис. 114, так как давление 10^3 Па превышает равновесное давление разложения насыщенного твердого раствора.

При температуре 760 °С $\beta\text{-BaH}_2$ разлагается на твердый раствор водорода в ба-

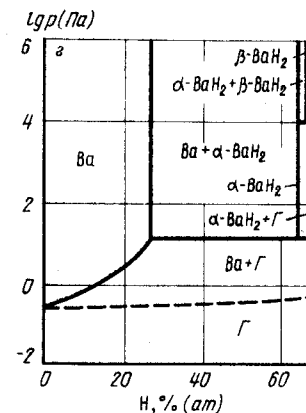
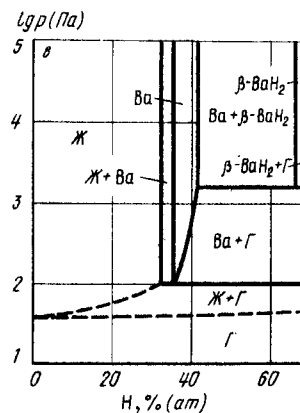
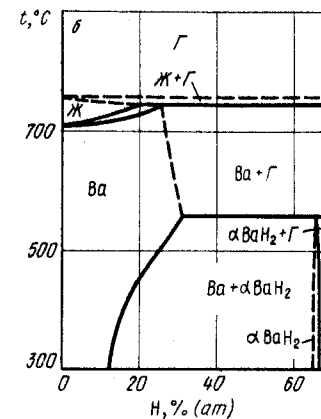
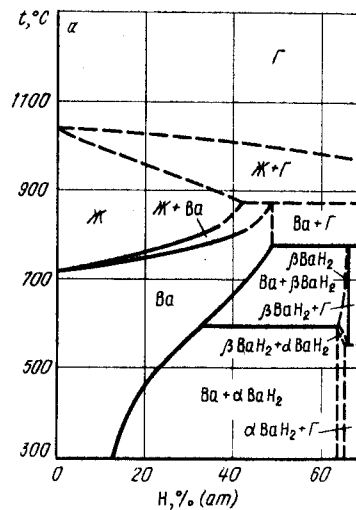


Рис. 116. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Ва - Н при давлениях 10^3 Па (а) и 20 Па (б) и изотермические сечения этой системы при температурах 800 °С (е) и 550 °С (з)

рии и водород. Твердый раствор содержит при этом ~ 44 % Н (ат.). При температуре около 850 °С происходит разложение твердого раствора водорода в барии на жидкость и газ. Составы твердых и жидких растворов водорода, участвующих в этом равновесии, получены экстраполяцией границ двухфазной области Ж + Ва до температуры трехфазной реакции. При температуре до 860 °С границы этой двухфазной области имеют такой же вид, как и на рис. 114, так как давление 10^3 Па превышает давление разложения над сплавами в этой области системы.

Изобара $p = 20$ Па расположена на $p - T$ -диаграмме ниже точки 4 и выше точки 2.

БЕРИЛЛИЙ – ВОДОРОД

С повышением температуры она последовательно пересекает кривые 3 – 4, 2 – 10, 2 – 5 и 2 – 6, из которых только кривые 2 – 5 и 3 – 4 представляют трехфазные равновесия. Таким образом, на изобарном сечении при $p = 20$ Па (рис. 116, б) появляются две горизонтали трехфазных равновесий. При температуре ~ 560 °С α -BaH₂ разлагается на твердый раствор бария, содержащий ~ 30 % Н (ат.), и газ, а при температуре ~ 740 °С твердый раствор [~ 23 % Н (ат.)] разлагается на жидкость и газ.

Изотермические сечения диаграммы состояния системы Ва – Н при температурах 800 и 550 °С показаны на рис. 117. Изотерма $t = 800$ °С пересекает на p – T -диаграмме состояния трехфазные кривые 4 – 5 и 2 – 5. В соответствии с этим на

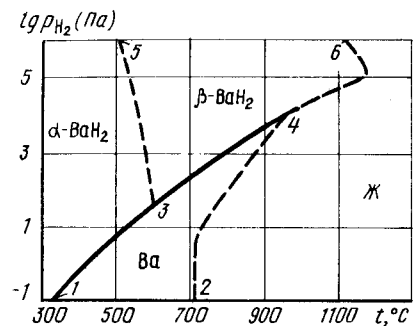


рис. 117. p_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Ва – Н

рис. 117, а при давлении $4 \cdot 10^3$ Па β -BaH₂ разлагается на газ и твердый раствор на основе бария с 41 % Н (ат.). Снижение давления приводит к уменьшению содержания Н в насыщенном растворе до 36 % (ат.). Последний при давлении 100 Па разлагается на газ и жидкий раствор на основе бария с 32 % Н (ат.).

Изотерма $t = 550$ °С пересекает две другие кривые трехфазных равновесий: 8 – 4 и 3 – 4. На изотермическом сечении рис. 117, б при давлении $\sim 10^4$ Па β -BaH₂ разлагается на α -BaH₂ и газ, а при давлении, несколько превышающем 10 Па, α -BaH₂ разлагается на газ и твердый раствор на основе бария, содержащий ~ 27 % (ат.) Н.

На рис. 118 показана p_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Ва – Н. Область существования твердого раствора водорода в барии заключена между кривыми 1 – 3 – 4 и 2 – 4, область существования α -BaH₂ – левее кривых 1 – 3 и 3 – 5; область β -BaH₂ – между кривыми 3 – 5, 3 – 4 и 4 – 6, область жидкости – правее кривых 2 – 4 и 4 – 6.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1975. – 128 с.
2. Schumb A., Sewell H., Einstein E. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 6. P. 20 – 29.
3. Franzen H.F., Khan A.S. // J. Less-Common Metals. 1979. V. 65. P. 111 – 116.
4. Несмеянов А.А. Давление пара химических элементов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 396 с.
5. Peterson D.T., Indig M. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 88. P. 5645 – 5646.

Сведения о растворимости водорода в бериллии противоречивы, причем они отличаются не только по величине растворимости водорода, но и по характеру ее температурной зависимости.

В работе [1] для α -Be в области температур 250 – 850 °С приведено уравнение

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 6,72 + 95/T,$$

а в работе [2]

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 5,03 - 872,2/T \quad (\alpha\text{-Be, } 400 - 1200 \text{ }^\circ\text{C, } 0 - 12 \text{ МПа}),$$

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 4,747 - 1117,6/T \quad (\beta\text{-Be, } 0 - 12 \text{ МПа}).$$

Гидрид бериллия BeH₂ нестабилен и диссоциирует при температуре выше 125 °С.

Изотермы растворимости водорода в α -бериллии при температурах 400 – 1200 °С приведены на рис. 118, а [2]. При давлении до $1,2 \cdot 10^7$ Па растворимость водорода в α - и β -Be подчиняется закону Сивертса. При $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении и плавлении растворимость водорода увеличивается скачкообразно.

Увеличение давления водорода понижает температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения и плавления бериллия.

Участок p – T -диаграммы состояния системы бериллий – водород показан на рис. 118, б. Кривые 3 – 4 и 7 – 8 этой диаграммы обозначают $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение и плавление бериллия. Эти кривые практически вертикальны. Первая из них отклоняется в сторону понижения температур с наклоном $dT/dp = -4,5 \cdot 10^{-8}$ град/Па, т.е. при 10^7 уменьшение температуры превращения составляет всего 0,45 град. Вто-

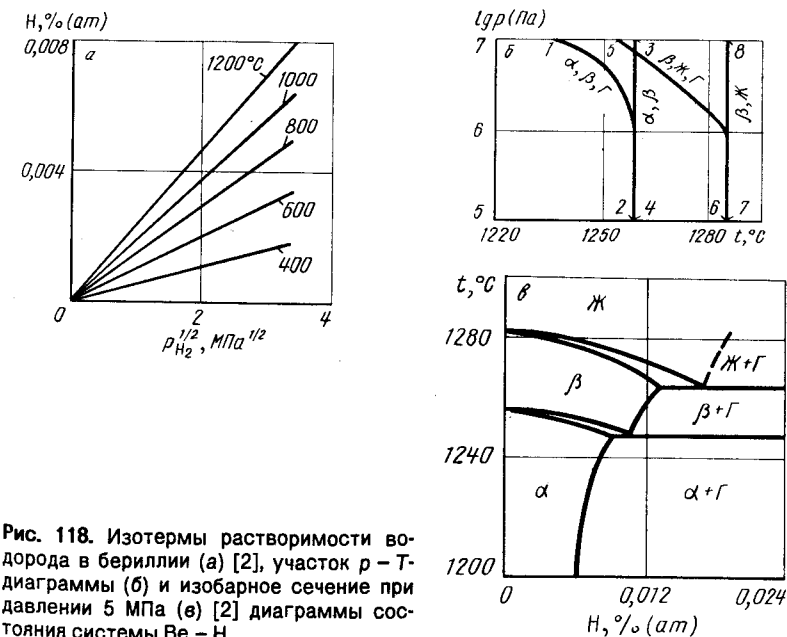


рис. 118. Изотермы растворимости водорода в бериллии (а) [2], участок p – T -диаграммы (б) и изобарное сечение при давлении 5 МПа (в) [2] диаграммы состояния системы Be – Н

рая кривая отклоняется в сторону высоких температур с наклоном $dT/dp = 6 \cdot 10$ град/Па, т.е. при давлении 10^7 Па температура плавления увеличивается всего на 0,6 град.

Кривые 1 – 2 и 5 – 6 представляют трехфазные равновесия $\alpha\text{-Ве} \rightleftharpoons \beta\text{-Ве} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta\text{-Ве} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, они нанесены по экспериментальным данным работы [2]. При низких давлениях эти кривые пересекаются соответственно с кривыми 3 – 4 и 7 – 8 в точках трехфазных равновесий $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения и плавления чистого бериллия.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Ве – Н при давлении 5 МПа показано на рис. 118, в [2]. Изобара $p = 5$ МПа пересекает на p – T -диаграмме кривую 1 – 2 трехфазного равновесия $\alpha\text{-Ве} \rightleftharpoons \beta\text{-Ве} \rightleftharpoons \Gamma$ при температуре 1250 °С и кривую 5 – 6 трехфазного равновесия $\beta\text{-Ве} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ при температуре 1260 °С. Первой из этих температур на изобарном сечении рис. 118, в соответствует горизонталь безвариантной реакции разложения α -твердого раствора, содержащего $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ % Н (ат.), на твердый раствор $s \sim 1,1 \cdot 10^{-2}$ % Н (ат.) и газ, а второй – горизонталь безвариантного разложения твердого раствора, содержащего $\sim 1,25 \cdot 10^{-2}$ % Н (ат.), на жидкость $s \sim 1,6 \cdot 10^{-2}$ % Н (ат.) и газ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Тейхарт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем.; под ред Б.В. Линчевского. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
2. Шаповалов В.И., Дукельский Ю.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. № 5. С. 201 – 203.
3. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1973. – 191 с.

УГЛЕРОД – УРАН

Растворимость углерода в α - и β -урани очень мала, а в γ -урани при эвтектической температуре 1116 °С составляет 0,30 % (ат.). В жидком уране растворимость углерода равна [1]:

$$\lg c_C [\% \text{ (ат.)}] = 2,87 - 4000/T \quad (1117 - 1400 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

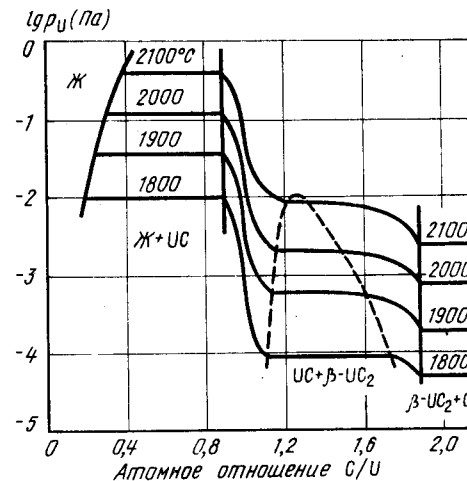
Уран образует карбиды U_2C_3 (о.ц.к. решетка, параметр $a = 0,80889$ нм); $\alpha\text{-}UC_2$ (тетрагональная решетка, параметры $a = 0,3519$ нм, $c = 0,5979$ нм), а также карбидную фазу с широкой областью гомогенности $UC_{0,93} - UC_{2,0}$ (г.ц.к. решетка, параметр $a = 0,49563 \div 0,49605$ нм) [2]. Эта фаза с минимальным содержанием углерода обозначается обычно UC, а с максимальным $\beta\text{-}UC_2$.

Присутствие углерода практически не изменяет температуры $\alpha \rightleftharpoons \beta$ - и $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -превращений урана.

Равновесная газовая фаза над сплавами системы уран – углерод содержит атомы урана, молекулы UC_2 и UC_4 . Над растворами углерода в уране основную часть общего давления составляют пары урана. При испарении карбидов урана в различных условиях происходит обеднение их или ураном, или углеродом. Установлено [2], что от температуры плавления до ~ 1960 °С конгруэнтно испаряющийся карбид урана имеет состав $UC_{1,1}$, в узкой области температур (около 1960 °С) конгруэнтно испаряются два карбида: $UC_{1,1}$ и $UC_{1,8}$, а при более низкой температуре – только карбид $UC_{1,8}$. В сплавах со стороны урана до конгруэнтно испаряющегося состава в газе преобладают пары урана, а от конгруэнтно испаряющегося состава в сторону больших содержащий углерода – молекулы UC_2 и UC_4 .

Зависимость давления пара урана от состава при различных температурах показана на рис. 119 [2].

Рис. 119. Зависимость давления пара урана от состава в системе U – C при различных температурах [2]



Подробный обзор исследований фазовых равновесий в системе уран – углерод приведен в работах [1, 2], а наиболее достоверный вариант проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав – в работе [3] (рис. 120).

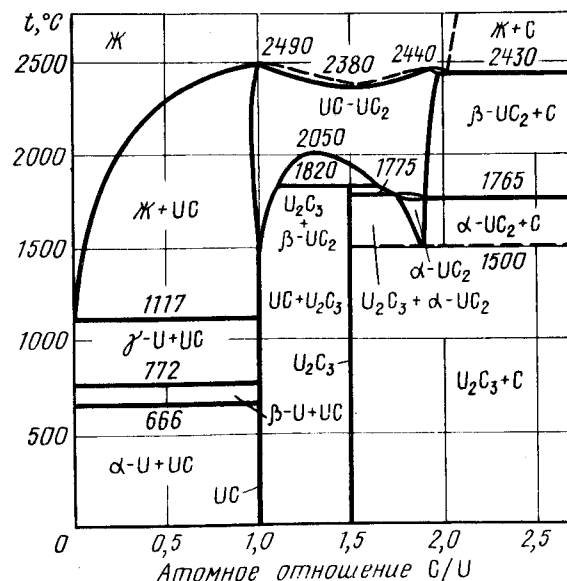


Рис. 120. Проекция линий максимальной растворимости системы U – C на плоскость температура – состав [3]

Схема p – T -диаграммы состояния системы уран – углерод в интервале температуры 1000 – 2600 °С и давления 10^{-11} – 10^5 Па предложена в работе [4] (рис. 121).

На схеме p – T -диаграммы состояния кривые 8 – 9 и 9 – 22 характеризуют давление пара над твердым и жидким ураном, а кривая 9 – 24 – плавление урана. В точке 7 в равновесии находятся четыре фазы: γ -U, UC, жидкость и газ. Из этой точки выходят кривые 7 – 23, 7 – 9, 7 – 6 и 7 – 19 трехфазных равновесий γ -U \rightleftharpoons UC \rightleftharpoons Ж, γ -U \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г, γ -U \rightleftharpoons UC \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г. Кривая 7 – 23 вертикальна ($T = 1117$ °С), кривая 7 – 19 на участке температуры 1800 – 2100 °С построена по данным работы [2], а при более низкой температуре, как и кривая 7 – 6, – экстраполяцией этих данных.

Кривые 19 – 33, 17 – 32 и 18 – 30 обозначают конгруэнтное плавление UC, UC₂ и их твердого раствора. В точке 16 наблюдается четырехфазное равновесие: β -UC₂ \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons С \rightleftharpoons Г. Из этой точки начинаются кривые 16 – 31, 16 – 21, 16 – 17 и 16 – 10 трехфазных равновесий: β -UC₂ \rightleftharpoons С \rightleftharpoons Ж, Ж \rightleftharpoons С \rightleftharpoons Г, β -UC₂ \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г и β -UC₂ \rightleftharpoons С \rightleftharpoons Г. Кривая 16 – 31 равновесия трех конденсированных фаз вертикальна ($T = 2430$ °С), кривые 16 – 21 и 17 – 16 нанесены ориентировочно, а кривая 6 – 10 в области температуры 1800 – 2100 °С построена с учетом данных [2] и в предположении, что общее давление газа над смесью β -UC₂ + С по порядку величины соответствует парциальному давлению урана.

Четырехфазное равновесие α -UC₂ \rightleftharpoons β -UC₂ \rightleftharpoons С \rightleftharpoons Г отмечено точкой 10 ($T = 1765$ °С, $p = 10^{-5}$ Па), откуда, кроме кривой 10 – 16, выходят кривые 10 – 26, 10 – 11 и 10 – 5 трехфазных равновесий α -UC₂ \rightleftharpoons β -UC₂ \rightleftharpoons С, α -UC₂ \rightleftharpoons β -UC₂ \rightleftharpoons Г и α -UC₂ \rightleftharpoons С \rightleftharpoons Г. Последняя кривая получена экстраполяцией кривой 10 – 16. В точке 5 в равновесии находятся фазы: U₂C₃, α -UC₂, С и газ. Трехфазным реакциям U₂C₃ \rightleftharpoons α -UC₂ \rightleftharpoons Г, U₂C₃ \rightleftharpoons С \rightleftharpoons Г, U₂C₃ \rightleftharpoons α -UC₂ \rightleftharpoons С соответствуют кривые 5 – 11, 5 – 3

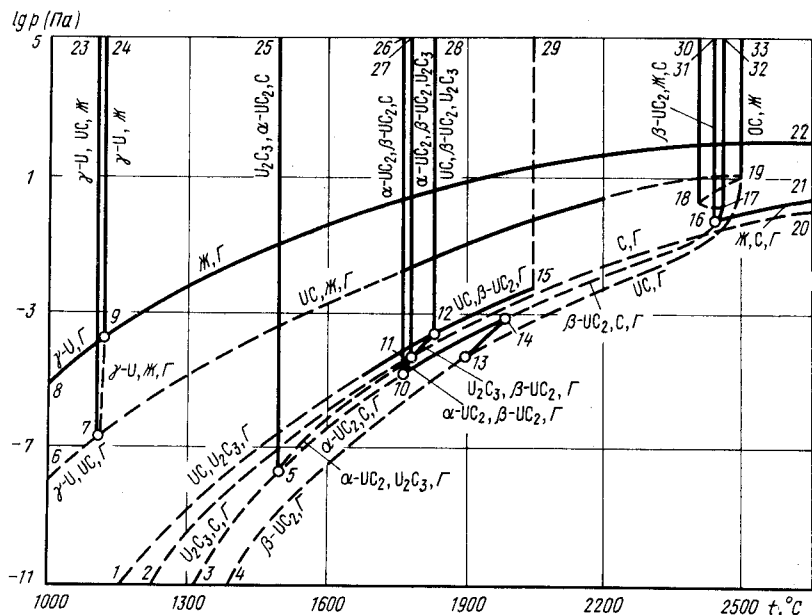


Рис. 121. p – T -диаграмма состояния системы U – C [4]

и 5 – 25. Кривые 5 – 11 и 5 – 3 нанесены ориентировочно, а кривая 5 – 25 вертикальна ($T = 1514$ °С). Четырехфазное равновесие α -UC₂ \rightleftharpoons U₂C₃ \rightleftharpoons β -UC₂ \rightleftharpoons Г обозначено точкой 11 ($T \sim 1775$ °С, $p = 10^{-5}$ Па). Кривые 11 – 27 и 11 – 12 трехфазных равновесий β -UC₂ \rightleftharpoons U₂C₃ \rightleftharpoons α -UC₂ и U₂C₃ \rightleftharpoons β -UC₂ \rightleftharpoons Г нанесены ориентировочно.

В точке 12 ($T = 1780$ °С, $p = 5 \cdot 10^{-5}$ Па) в равновесии находятся четыре фазы: UC, β -UC₂, U₂C₃ и газ. Кривая 12 – 28 трехфазного равновесия UC \rightleftharpoons β -UC₂ \rightleftharpoons Г построена с учетом данных работы [1]. Критическая точка 15 имеет следующие координаты: $T = 2100$ °С, $p \approx 2 \cdot 10^{-2}$ Па. Можно предположить, что критическая кривая 15 – 29 в области обозначенного на рис. 121 давления практически вертикальна.

Кривая конгруэнтного испарения монокарбида урана начинается в точке 19 плавления UC и заканчивается при температуре ~ 1900 °С в точке 13, лежащей на кривой конгруэнтного испарения дикарбида урана. Последняя берет начало в точке 14 кривой 10 – 16 и продолжается до области низкой температуры. Точных данных о положении кривых конгруэнтного испарения карбидов урана нет, ясно только, что они должны быть расположены ниже кривых трехфазного равновесия с участием UC и UC₂.

Опубликованные сведения о равновесном давлении газа над чистым углеродом очень противоречивы и при заданной температуре могут отличаться на три-четыре порядка [5]. Поэтому на рис. 121 кривая 2 – 20 испарения углерода нанесена условно. При температуре выше плавления монокарбида урана давление газа над углеродом должно быть минимальным для всей системы уран – углерод, при более низкой температуре это давление может быть как выше, так и ниже равновесного давления газа над различными двухфазными смесями. Ввиду неопределенности положения кривой 2 – 20 равновесие с участием чистого углерода в изобарных и изотермических условиях в дальнейшем рассматриваться не будет.

Нетрудно убедиться, что при давлении выше 10^3 Па изобарные сечения диаграммы состояния системы уран – углерод в рассматриваемом интервале температуры полностью идентичны проекции линии максимальной растворимости (см. рис. 120), так как в этих условиях в системе нет газовой фазы. При более низком давлении эта идентичность уже не наблюдается (рис. 122).

Изобара $p = 0,1$ Па пересекает по мере увеличения температуры следующие кривые: 7 – 23, 9 – 24, 9 – 22, 5 – 25, 10 – 26, 11 – 27, 12 – 28, 7 – 19, 15 – 29, 10 – 16 и 13 – 19. Превращения, соответствующие этим точкам пересечения, показаны на изобарном сечении рис. 122, а. Характерной особенностью этого изобарного сечения является конгруэнтное испарение, а не плавление монокарбида урана и появление ряда двухфазных областей с участием газовой фазы. Нижняя граница области гомогенности монокарбида урана сдвинута в сторону углерода, так как состав конгруэнтно плавящейся фазы UC_{1,0}, а конгруэнтно испаряющейся UC_{1,1}.

Изобара $p = 5 \cdot 10^{-4}$ Па пересекает кривые: 7 – 23, 9 – 24, 9 – 22, 7 – 19, 10 – 26, 11 – 27, 12 – 28, 12 – 15, 10 – 16, 13 – 14 и 13 – 19. Семь из них представляют трехфазные равновесия, поэтому на диаграмме рис. 122, б семь горизонталей трехфазных реакций. Область жидкого раствора углерода в уране узкая, а состав максимально насыщенной углеродом жидкости UC_{0,15} при температуре 1600 °С, когда жидкость разлагается на газ, содержащий в основном уран и монокарбид состава UC_{0,9}. Монокарбид урана состава UC_{1,1} и дикарбид урана состава UC_{1,8} испаряются конгруэнтно при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Фазы UC и β -UC₂ не образуют непрерывных твердых растворов, а занимают на диаграмме обособленные поля, разделенные двухфазной областью UC + β -UC₂. Состав максимально насыщенного углеродом монокарбида UC_{1,13}, а максимально насыщенного ураном дикарбида UC_{1,47}. В остальных областях изобарные сечения (рис. 122, а, б) совпадают.

Изотермические сечения диаграммы состояния системы уран – углерод при температуре 1900 и 2200 °С показаны на рис. 123. Изотерма $t = 1900$ °С пересекает кривые 9 – 22, 7 – 19, 12 – 15, 10 – 16 и 4 – 13. Три точки пересечения соответствуют

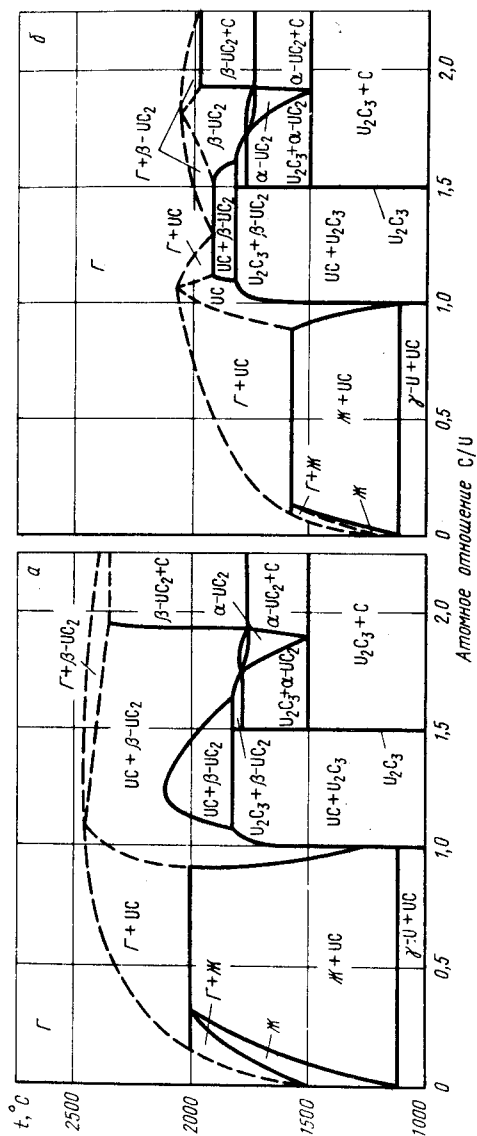


Рис. 122. Изобарные сечения диаграммы состояния системы U – C при давлениях 0,1 Па (а) и $5 \cdot 10^{-4}$ Па (б) [4]

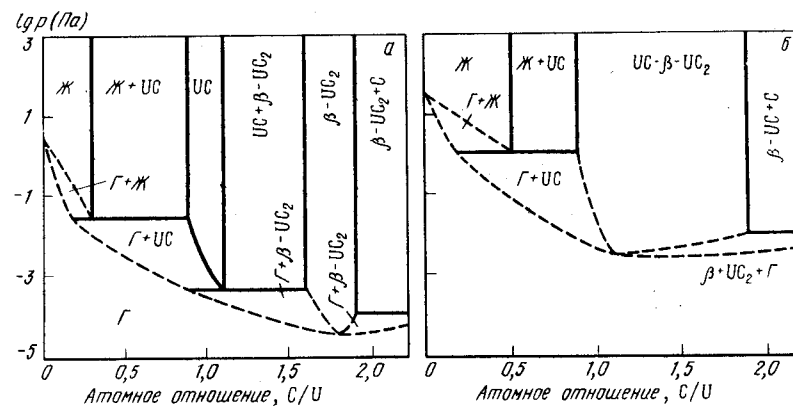


Рис. 123. Изотермические сечения диаграммы состояния системы U – C при температурах 1900 °С (а) и 2200 °С (б) [4]

горизонталюм (см. рис. 123, а), а последняя – конгруэнтному испарению дикарбида урана. В трехфазном равновесии при давлении $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ Па принимают участие газ, богатый ураном, жидкость состава $UC_{0,3}$ и монокарбид состава $UC_{0,9}$. При давлении $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Па монокарбид состава $UC_{1,1}$ разлагается на газ и дикарбид состава $UC_{1,6}$. Состав конгруэнтно испаряющегося дикарбида урана $UC_{1,8}$.

Изотерма $t = 2200$ °С пересекает кривые 9 – 22, 7 – 19, 10 – 16 и 13 – 19. Только две из них представляют трехфазные равновесия. В соответствии с этим на изотермическом сечении (см. рис. 123, б) при давлении 1 Па жидкость состава $UC_{0,5}$ разлагается на газ и карбид состава $UC_{0,9}$, а при давлении 10^{-2} Па дикарбид урана состава $UC_{1,9}$ разлагается на газ и углерод. Состав конгруэнтно испаряющегося карбида $UC_{1,1}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гехардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем.; под ред. Б.В. Линчевского. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
2. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды / Пер. с англ.; под ред. С.Н. Башлыкова. – М.: Атомиздат, 1970. – 304 с.
3. Benz R., Hoffmann C., Rupert G. // High. Temp. Sci. 1969. V. 1. P. 342 – 348.
4. Левинский Ю.В. // Атомная энергия. 1976. Т. 41. С. 182 – 185.
5. Несмеянов Ан.Н. Давление пара химических элементов. – М.: Наука, 1961. – 396 с.

КАЛЬЦИЙ – ВОДОРОД

Водород растворяется в α - и β -модификациях кальция и образует два гидрида. При небольших концентрациях водорода [до 7,3 % (ат.)] в области температур 360 – 600 °С существует низший гидрид кальция (γ -фаза). В области температуры 780 °С CaH_2 претерпевает аллотропическое превращение. Низкотемпературный α - CaH_2 имеет орторомбическую решетку с параметрами $a = 0,5936$ нм, $b = 0,6838$ нм, $c = 0,3600$ нм [1]. Гидрид CaH_2 стабилен при $t = 1000$ °С и $p > 0,8$ МПа [3].

Растворимость водорода в α -кальции очень незначительна. Чистый кальций претерпевает аллотропическое превращение при температуре 448 °С. Растворение водорода увеличивает эту температуру всего на 1°. В β -Ca максимальная растворимость достигает 16 % (ат.). Ca плавится при температуре 839 °С, а насыщенный раствор водорода в β -Ca – при температуре 890 °С. При этой температуре происходит перитектический распад β -твердого раствора на жидкость и дигидрид CaH_2 .

При помощи термического анализа при температуре 780 °С зарегистрирована безвариантная реакция, которая интерпретирована как равновесие $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \alpha\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-CaH}_2$. Очевидно, при более низкой температуре, зависящей от давления водорода, должна иметь место еще одна безвариантная реакция $\alpha\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$.

Равновесное давление водорода над сплавами Ca – CaH_2 изучено в работах [2, 3], данные которых хорошо согласуются друг с другом.

Изотермы растворимости водорода в сплавах Ca – CaH_2 представлены на рис. 124 [2]. Равновесное давление водорода при диссоциации CaH_2 составляет [4, 5]:

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = 12,32 - 9610/T (600 - 780 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = 11,62 - 8890/T (780 - 890 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Проекция линий максимальной растворимости системы Ca – H на плоскость температура – состав показана на рис. 125 [6]. Предельная растворимость водорода в β -кальции на этой диаграмме соответствует точкам перегиба на изотермах рис. 124. Наличие на левой ветви изотермы 894 °С (см. рис. 124) узкой горизонтальной площадки может быть объяснено равновесием двух фаз: γ -Ca и жидкости (хотя температура 894 °С, по данным [6], на 4° выше перитектической). Точки перегиба этой площадки определяют ширину двухфазной ($\gamma + \text{Ж}$)-области вблизи перитектической реакции.

Область гомогенности дигирида кальция точно не установлена. Сплавы, содержащие 95 % CaH_2 , еще двухфазны, а 99 % CaH_2 однофазны.

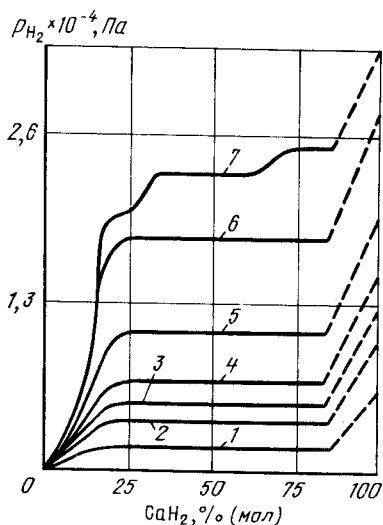


Рис. 124. Изотермы растворимости водорода в сплавах Ca – CaH_2 [2]

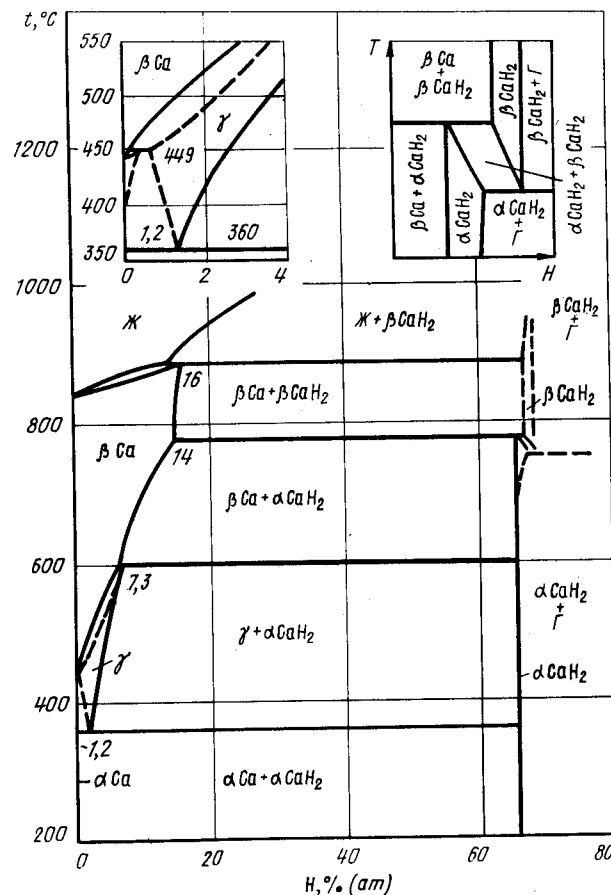


Рис. 125. Проекция линий максимальной растворимости системы Ca – H на плоскость температура – состав [6]

Схема p – T -диаграммы состояния системы Ca – H показана на рис. 126. Кривые 1 – 2, 2 – 3 и 3 – 4 представляют равновесие α -, β - и жидкого кальция с водородом. Эти кривые построены по данным работ [7, 8]. Кривая 2 – 13 соответствует аллотропическому превращению $\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \beta\text{-Ca}$ при температуре 448 °С, а кривая 3 – 18 – плавлению кальция (839 °С). Растворенный в кальции водород увеличивает температуру его плавления до 890 °С. При этой температуре имеет место равновесие трех конденсированных фаз $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \beta\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$ (кривая 10 – 19). В точке 10, положение которой определяется пересечением кривых 19 – 10 и 9 – 10, в равновесии находятся четыре фазы: $\beta\text{-CaH}_2$, $\beta\text{-Ca}$, жидкость и газ. Кривая 9 – 10 трехфазного равновесия $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \alpha\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена по экспериментальным данным [3]. Из точки 10

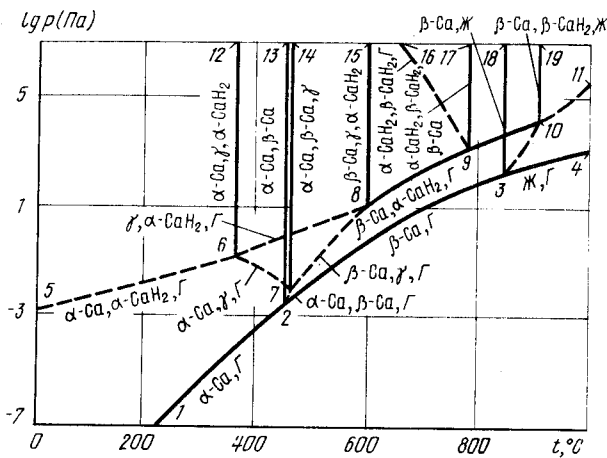


Рис. 126. p – T-диаграмма состояния системы Ca – H

выходят также кривые трехфазных равновесий 10 – 11 и 10 – 3. Первая из них нанесена ориентировочно. Вторая кривая проходит через две точки с фиксированными координатами (10 и 3). Кроме того, по экспериментальным данным [2], этой кривой принадлежит точка с координатами $t = 894^\circ\text{C}$, давление $2 \cdot 10^4$ Па.

Положение точки 9 четырехфазного равновесия $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \alpha\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \gamma$ задано пересечением кривой 10 – 9 с кривой 9 – 17 трехфазного равновесия $\alpha\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Ca}$. Последняя кривая расположена вертикально (как и любая кривая равновесия конденсированных фаз при невысоком давлении) при температуре 760°C . Из точки 9 выходят кривая 9 – 16 трехфазного равновесия $\alpha\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \gamma$ (нанесена ориентировочно) и кривая 9 – 8 трехфазного равновесия $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \alpha\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \gamma$, положение которой определено экспериментальными данными [2]. В точке 8 в равновесии находятся следующие четыре фазы: $\beta\text{-Ca}$, γ , $\alpha\text{-CaH}_2$ и газ. Из этой точки, помимо кривой 9 – 8, исходят три кривые трехфазных равновесий: кривая 8 – 15 равновесия конденсированных фаз $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-CaH}_2$ (температура 600°C), кривая 8 – 6 равновесия $\gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \gamma$ и кривая 8 – 7 равновесия $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \gamma$. Последние две кривые нанесены на p – T-диаграмму ориентировочно. Температура точки 7 четырехфазного равновесия $\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \gamma$ всего на один градус выше температуры точки 2. Из точки 7 выходят вертикальная линия 7 – 14 эвтектоидного распада $\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma$, кривая 7 – 2 трехфазного равновесия $\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma$ и кривая 7 – 6 трехфазного равновесия $\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \gamma$. В точке 6 имеет место равновесие $\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \gamma$. Кроме уже упомянутых кривых 7 – 6 и 8 – 6, из точки 6 выходят кривые 6 – 12 трехфазного равновесия конденсированных фаз $\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-CaH}_2$ (температура 360°C) и 6 – 5 трехфазного равновесия $\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \alpha\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \gamma$.

Характерные изобарные сечения диаграмм состояния системы Ca – H приведены на рис. 127. Изобара $p = 5 \cdot 10^3$ Па пересекает на p – T-диаграмме последовательно кривые 6 – 12, 2 – 13, 7 – 14, 8 – 15, 9 – 16, 9 – 17, 9 – 10, 3 – 10. Изобарное сечение при давлении $5 \cdot 10^3$ Па имеет такой же вид, как и на рис. 125, до температуры 780°C . В этой области на диаграмме совпадают порядок расположения трехфазных равновесий, их температуры и составы равновесных фаз. Такое совпадение объясняется тем, что при температурах ниже 780°C равновесное давление водорода над кон-

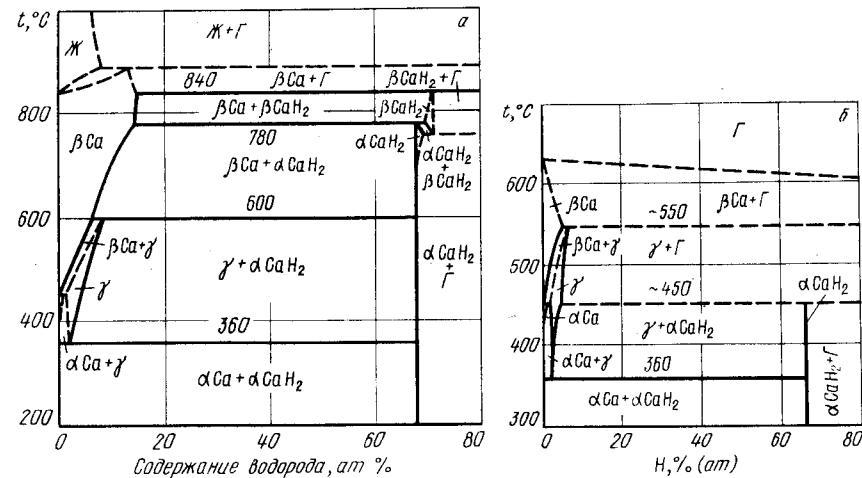


Рис. 127. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Ca – H при давлениях $5 \cdot 10^3$ Па (а) и 1 Па (б)

денсированными фазами ниже $5 \cdot 10^3$ Па. Температура трехфазного равновесия $\alpha\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \gamma$ будет несколько ниже 780°C . Кривую 9 – 10 на p – T-диаграмме изобара $p = 5 \cdot 10^3$ Па пересекает при температуре 840°C . При этой температуре на рис. 127, а расположена горизонталь трехфазной реакции $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \beta\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \gamma$. Равновесный твердый раствор водорода в β -кальции в этих условиях содержит ~ 15 % (ат.) H. При еще более высокой температуре, соответствующей пересечению изобары $p = 5 \cdot 10^3$ Па с кривой 3 – 10 (~ 890°C), на изобарном сечении рис. 127, а расположена горизонталь равновесия $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \gamma$.

Изобара $p = 1$ Па пересекает на p – T-диаграмме рис. 126 с повышением температуры кривые 6 – 12, 6 – 8, 2 – 13, 7 – 14, 7 – 8 и 2 – 3. Первой точке пересечения на изобарном сечении рис. 127, б соответствует горизонталь трехфазной реакции $\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-CaH}_2$ (температура 360°C). Пересечению изобары с кривой 6 – 8 соответствует горизонталь (~ 450°C) трехфазной реакции $\gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \gamma$. В γ -фазе, участвующей в этом равновесии, содержится ~ 5 % (ат.) H. Примерно при этой же температуре (449°C) изобара пересекает кривую 7 – 14 трехфазного равновесия $\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma$. Соответствующая этой точке горизонталь также нанесена на рис. 127, б. Пересечение изобары $p = 1$ Па с кривой 7 – 8 происходит при температуре ~ 550°C . При этой температуре на рис. 127, б показана горизонталь трехфазной реакции $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \gamma$. Максимальное содержание водорода в γ -фазе достигается при этой температуре и составляет ~ 6,5 % (ат.). Выше температуры ~ 550°C в равновесии в $\beta\text{-Ca}$ находится газовая фаза.

Изотермические сечения диаграммы состояния системы Ca – H при температурах 860 и 500°C показаны на рис. 128. Изотерма $t = 860^\circ\text{C}$ пересекает на p – T-диаграмме две кривые трехфазного равновесия: 9 – 10 и 3 – 10. Этим двум точкам пересечения соответствуют две горизонтали на диаграмме рис. 128, а. Первая горизонталь представляет реакцию $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \beta\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \gamma$, вторая – реакцию $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \gamma$. Область гомогенности $\beta\text{-Ca}$ при температуре 860°C составляет 7 – 15 % (ат.), а жидкости 0 – 3 % (ат.). Двухфазная область между жидкостью и $\beta\text{-Ca}$ занимает всего около 4 % (ат.).

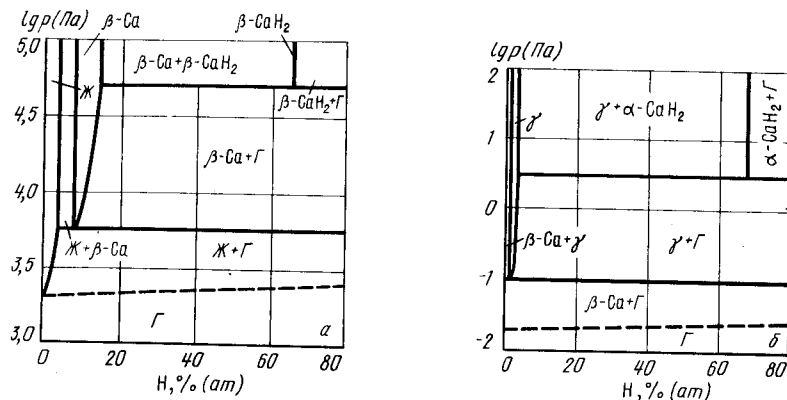


Рис. 128. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Ca – H при температурах 860 °С (а) и 500 °С (б)

На изотермическом сечении при температуре 500 °С (рис. 128, б) присутствуют три твердые фазы: дигидрид α -CaH₂, γ -фаза и α -кальций. Изотерма $t = 500$ °С пересекает на $p - T$ -диаграмме кривые трехфазных равновесий $\gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-CaH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ при давлении ~ 3 Па и $\sim 0,1$ Па. При этих значениях давления на рис. 128, б нанесены горизонтали безвариантных реакций. Содержание водорода в γ -фазе, участвующей в первом равновесии, составляет 4 % (ат.). По мере снижения давления содержание водорода в γ -фазе уменьшается до $\sim 1,2$ % (ат.).

$p_{H_2} - T$ -диаграмма состояния системы Ca – H показана на рис. 129. Область

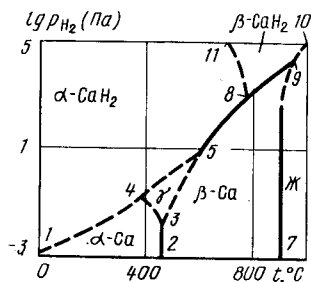


Рис. 129. $p_{H_2} - T$ -диаграмма состояния системы Ca – H

существования α -CaH₂ ограничена кривыми 1 – 4, 4 – 5, 5 – 8, 8 – 11; β -CaH₂ существует только при относительно высоких значениях температуры и давления (между кривыми 11 – 8, 8 – 9 и 9 – 10). Ниже кривых 1 – 4, 4 – 3, 3 – 2 находится область α -Ca, а область β -Ca – между кривыми 2 – 3, 3 – 5, 5 – 8, 8 – 9, 9 – 7. Правее кривых 7 – 9 и 9 – 10 существует жидкость.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1975. – 128 с.
2. Johnson B.P., Stulbs M.F., Sidwell A.E., Rechukas A. // J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. P. 318 – 329.
3. Treadwell W.D., Sticjer J. // Helvet. chim. acta. 1953. V. 36. P. 1820 – 1832.
4. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах // Пер. с нем.; под ред. Б.В. Линчевского. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
5. Curtis R.W., Chiotti P. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1061 – 1066.
6. Peterson D.T., Fattore V.G. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 2062 – 2063.
7. Несмеянов Ан.Н. Давление пара химических элементов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 396 с.
8. Петров В.С., Шлыков А.А. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1972. № 6. С. 74 – 78.
9. Изотов В.П., Кузьмич Ю.В., Сербя В.И., Штейнберг А.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1988. № 5. С. 184 – 185.

КАЛЬЦИЙ – РТУТЬ

Взаимная растворимость Ca и Hg в твердом состоянии не обнаружена. В системе существуют девять соединений: CaHg_x ($7 < x < 9$), CaHg_{3,6}, CaHg₃, CaHg₂, CaHg, Ca₃Hg₂, Ca₅Hg₃, Ca₂Hg, Ca₃Hg, сведения о кристаллической структуре которых приведены в табл. 5 [1, 2].

Проекция линий максимальной растворимости системы Ca – Hg на плоскость температура – состав показана на рис. 130 [2]. На рис. 130 и далее полиморфные превращения кальция с целью упрощения не рассматриваются.

Равновесный газ над сплавами Ca – Hg состоит из паров ртути и кальция [3, 4]. Температурная зависимость парциального давления газа и его состав при температуре 440 °С представлены в табл. 6.

Данные работ [2, 4] положены в основу $p - T$ -диаграммы состояния системы Ca – Hg (рис. 131).

Таблица 5. Кристаллическая структура соединений системы кальций – ртуть

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
CaHg _{3,6}	Гексагон.	1,3444	–	0,9633
CaHg ₃	”	0,6335	–	0,5020
CaHg ₂	Тригон.	0,4894	–	0,3571
CaHg	Кубич.	0,3759	–	–
Ca ₃ Hg ₂	Тетрагон.	0,8476	–	0,4197
Ca ₅ Hg ₃	”	0,8183	–	1,4701
Ca ₂ Hg	Орторомб.	0,786	0,489	0,987
Ca ₃ Hg	”	0,8161	1,015	0,6828

КАЛЬЦИЙ – МАГНИЙ

Магний растворяется в α -, β - и γ -модификациях кальция в количествах 0,5 – 2,0 % (ат.), максимальная растворимость кальция в твердом магнии составляет около 0,5 % (ат.). В системе образуется одно соединение CaMg_2 , имеющее гексагональную решетку с параметрами $a = 0,622$ нм, $c = 1,010$ нм. Подробный анализ многочисленных работ по равновесию конденсированных фаз содержится в справочнике [1]. Проекция линий максимальной растворимости системы кальций – магний показана на рис. 134.

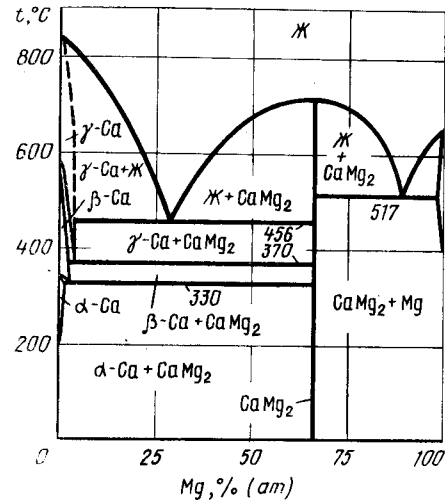


Рис. 134. Проекция линий максимальной растворимости системы Ca – Mg на плоскость температура – состав [1]

Таблица 7. Константы температурной зависимости $\lg p$ (Па) = $-A/T + B$ парциального давления магния и кальция над расплавами системы кальций – магний

Содержание Mg, % (ат.)	Давление пара Mg			Давление пара Ca		
	A	B	интервал температур, °C	A	B	интервал температур, °C
100	6916	10,03	697–947	–	–	–
96,2	6916	9,98	757–957	–	–	–
89,7	6997	9,93	752–997	–	–	–
79,8	7167	10,00	817–1002	–	–	–
66,8	7331	10,02	807–1007	–	–	–
49,2	7543	9,99	817–1007	8622	9,97	817–1007
30,4	7679	9,77	807–992	8751	10,25	807–992
15,8	7741	9,54	847–1007	8756	10,33	847–1007
0	–	–	–	8750	10,40	887–1027

Равновесное давление паров магния над сплавами Ca – CaMg_2 при температурах 382 – 445 °C может быть рассчитано по уравнению [2]

$$\lg p_{\text{Mg}} (\text{Па}) = -8480/T + 10,93.$$

Общее давление пара над сплавами кальций – магний при температурах 350 – 680 °C измерено в работе [3], а парциальное давление над жидкими сплавами – в работе [4] (табл. 7).

Из данных работ [3, 4] следует, что и над твердыми, и над жидкими сплавами при всех концентрациях, за исключением разбавленных растворов магния в кальции, основную часть равновесного давления газа составляют пары магния.

Имеющиеся экспериментальные данные [1 – 4] позволяют предложить p – T -диаграмму состояния системы кальций – магний (рис. 135).

На диаграмме рис. 135 кривые 1 – 11 и 11 – 23 относятся к сублимации и кипению магния, а кривые 6 – 9, 9 – 13 и 13 – 14 – к сублимации и кипению кальция. Кривые 11 – 21 и 13 – 24 обозначают плавление чистых металлов.

Точка 10 (температура 517 °C, давление 1 Па) указывает положение четырехфазного равновесия $\text{Mg} \rightleftharpoons \text{CaMg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 10 – 19 ($\text{Mg} \rightleftharpoons \text{CaMg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$); 10 – 11 ($\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$), 10 – 2 ($\text{Mg} \rightleftharpoons \text{CaMg}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$) и 10 – 12 ($\text{CaMg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$). Кривая 10 – 2 при температурах 360 – 500 °C построена по экспериментальным данным [3]. Эта кривая, а также кривые 10 – 11 и 10 – 12 при температурах до 630 °C практически сливаются с кривыми, относящимися к чистому магнию. В точке [12] в равновесии с газом находится твердый и жидкий CaMg_2 , кривая 12 – 22 отвечает конгруэнтному плавлению этого соединения.

Точка 8 (температура 456 °C, давление 0,25 Па) обозначает четырехфазное равновесие $\gamma\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{CaMg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных

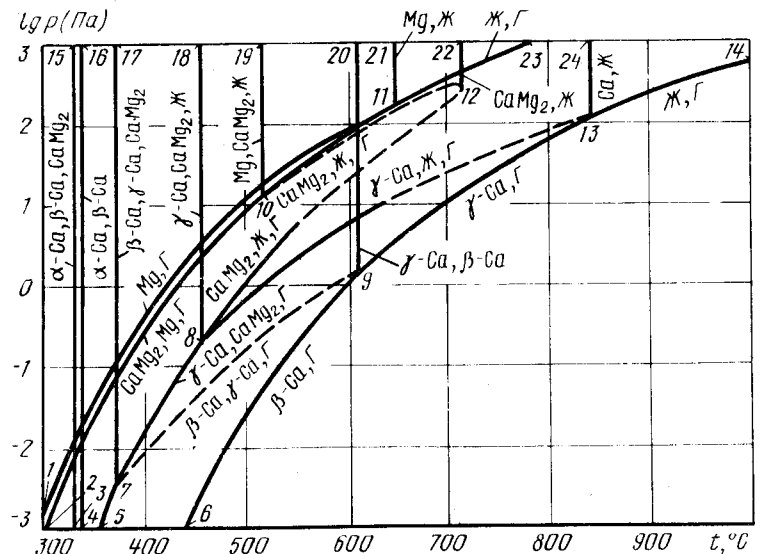


Рис. 135. p – T -диаграмма состояния системы кальций – магний

равновесий: 8 - 12 ($\text{CaMg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 8 - 13 ($\gamma\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 8 - 18 ($\gamma\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{CaMg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$) и 8 - 7 ($\gamma\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{CaMg}_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Кривые 8 - 12, 8 - 7 и 8 - 13 нанесены по данным работ [3].

В точке 7 (температура 370 °С, давление $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ Па) в равновесии находятся четыре фазы $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Кроме кривой 7 - 8, из нее выходят кривые 7 - 17 ($\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{Ж}$), 5 - 7 ($\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{CaMg}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 7 - 9 ($\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma\text{-Ca} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая нанесена ориентировочно. Кривая 3 - 15 равновесия трех конденсированных фаз $\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{CaMg}_2$ пересекается с кривой 5 - 7 в точке четырехфазного равновесия $\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{CaMg}_2 \rightleftharpoons \Gamma$, находящейся при давлениях более низких, чем это показано на рис. 135.

Характерные изобарное и изотермическое сечения системы кальций - магний показаны на рис. 136 и 137.

Изобара $p = 1$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме семь кривых трехфазных равновесий: 3 - 15, 7 - 17, 2 - 10, 8 - 18, 8 - 12, 8 - 13 и 7 - 9. Поэтому на изобарном сечении рис. 136 семь горизонталей безвариантных реакций. В трёх из этих реакций ($\alpha\text{-Ca} \rightleftharpoons \beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{CaMg}_2$, $\beta\text{-Ca} \rightleftharpoons \gamma\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{CaMg}_2$ и $\gamma\text{-Ca} \rightleftharpoons \text{CaMg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$) в равновесии участвуют только конденсированные фазы, поэтому их вид не претерпел изменения по сравнению с диаграммой рис. 134. При температуре 440 °С (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 2 - 10 на $p - T$ -диаграмме) CaMg_2 находится в равновесии с магнием и газом. При температуре 500 °С (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 8 - 12 на $p - T$ -диаграмме) CaMg_2 разлагается на жидкость, содержащую $\sim 32\%$ Mg, и газ. Жидкость существует только до температуры 530 °С (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 8 - 13 на $p - T$ -диаграмме), при которой разлагается на $\gamma\text{-Ca}$ и газ. При температуре ~ 600 °С (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 7 - 9 на $p - T$ -диаграмме) $\gamma\text{-Ca}$ разлагается на $\beta\text{-Ca}$ и газ. В двух предпоследних реакциях газ состоит в основном из паров магния. В равновесии с жидкостью и CaMg_2 при 500 °С находится газ, содержащий около 12 % Ca (см. табл. 7).

Изотерма $t = 500$ °С пересекает на $p - T$ -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 2 - 10, 8 - 12, 8 - 13 и 7 - 9. Поэтому на изотермическом сечении рис. 137

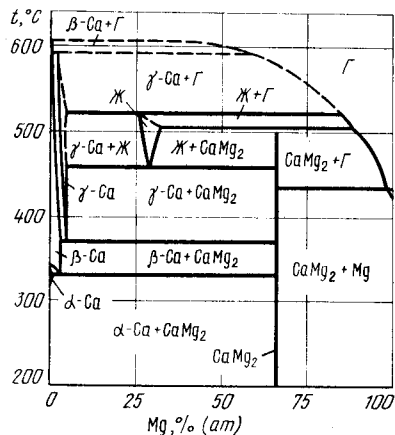


Рис. 136. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Ca - Mg при давлении 1 Па

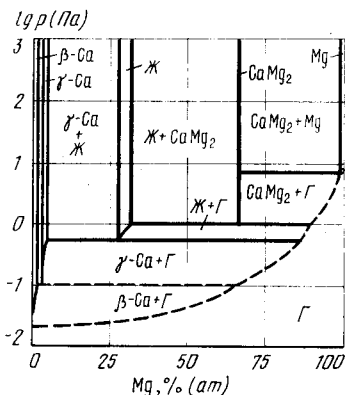


Рис. 137. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ca - Mg при температуре 500 °С

четыре горизонтали безвариантных реакций. При давлении 9 Па (точка пересечения изотермы $t = 500$ °С с кривой 2 - 10 на $p - T$ -диаграмме) в равновесии находятся твердый раствор кальция в магнии, CaMg_2 и газ. При давлении 1 Па (точка пересечения изотермы $t = 500$ °С с кривой 8 - 12 на $p - T$ -диаграмме) CaMg_2 разлагается на жидкость с $\sim 32\%$ Mg и газ с $\sim 88\%$ Mg. При давлении 0,6 Па (точка пересечения изотермы $t = 500$ °С с кривой 8 - 13 на $p - T$ -диаграмме) жидкость разлагается на $\gamma\text{-Ca}$ и газ, а при давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 500$ °С с кривой 7 - 9 на $p - T$ -диаграмме, $\gamma\text{-Ca}$ разлагается на $\beta\text{-Ca}$ и газ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вол А.Е., Казан И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. Т. 4. Справочник: - М.: Наука, 1979. - 576 с.
2. Smith J.F. // In: Thermodynamics of the Nuclear Materials. Vienna, 1962. - 272 - 286 P.
3. Smith J.F., Smythe R.L. // Acta Metallurg. 1959. V. 7. P. 261 - 267.
4. Машовец В.П., Пучков Л.В. // ЖПХ. 1965. Т. 38. С. 1009 - 1013.

КАЛЬЦИЙ - СВИНЕЦ

Максимальная растворимость кальция в твердом свинце при эвтектической температуре 326,1 °С составляет 0,36 % (ат.) и уменьшается до $\sim 0,05\%$ (ат.) при 0 °С [1]. В системе определены равновесные условия существования четырех фаз, сведения о кристаллической структуре которых приведены в табл. 8 [2]. Другие фазы этой системы являются либо неравновесными, либо сведения о них просто ошибочны [2].

Таблица 8. Кристаллическая структура соединений системы кальций - свинец

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
Ca_3Pb	Кубич.	0,4853	-	-
Ca_2Pb	Орторомбич.	0,9647	0,8072	0,5100
Ca_5Pb_3	Гексагон.	1,623	-	0,704
CaPb_3	Кубич.	0,490	-	-

Проекция линий максимальной растворимости системы кальций - свинец на плоскость температура - состав приведена на рис. 138 [2].

Равновесный газ над сплавами системы кальций - свинец состоит из паров кальция, свинца и, возможно, небольших количеств Ca_2Pb [3]. Соединение Ca_2Pb испаряется конгруэнтно, остальные инконгруэнтно. Парциальные давления кальция и свинца соизмеримы друг с другом (рис. 139).

Температурная зависимость парциальных давлений паров кальция и свинца над сплавами разного состава представлена в табл. 9 [3]. Равновесный газ над спла-

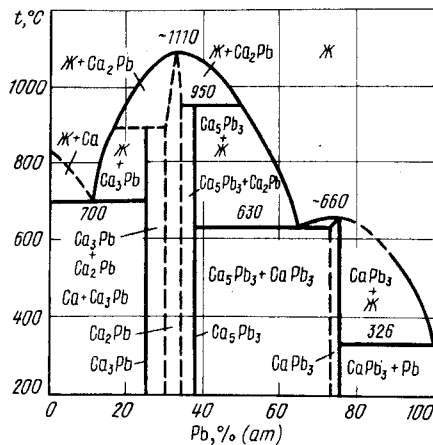


Рис. 138. Проекция линий максимальной растворимости системы Ca - Pb на плоскость температура - состав [2]

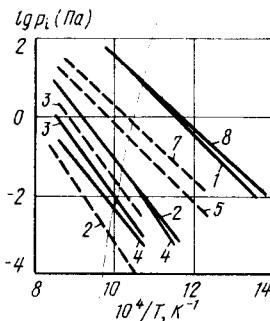


Рис. 139. Температурная зависимость парциальных давлений кальция (сплошные линии) и свинца (пунктирные линии) над сплавами с содержанием кальция, % (ат.) [3]: 1 - 98,3; 2 - 70,8; 3 - 66,5; 4 - 63,3; 5 - 45,6; 6 - 0; 7 - 100

вом с 45,6 % Ca (ат.) состоит в основном из свинца и содержит кальция не более 3% (ат.).

На p - T -диаграмме состояния системы кальций - свинец (рис. 140) кривые 1 - 16 и 16 - 23 отвечают сублимации и кипению чистого кальция, линия 16 - 20 - его плавлению, а кривая 3 - 15 - кипению чистого свинца.

Таблица 9. Коэффициенты температурной зависимости $\lg p_i$ (Па) = $-A/T + B$ парциальных давлений кальция и свинца над сплавами кальций - свинец

Содержание в сплаве кальция, % (ат.)	Ca			Pb		
	A	B	интервал температур, °C	A	B	интервал температур, °C
89,3	9480	10,89	485-695	-	-	-
70,8	13150	11,90	625-890	15800	12,50	713-891
66,5	14100	11,91	688-889	14240	12,52	688-889
63,3	13120	10,73	689-838	13890	12,62	652-871
45,6	-	-	-	9730	9,48	630-880
45,6	-	-	-	10810	10,66	630

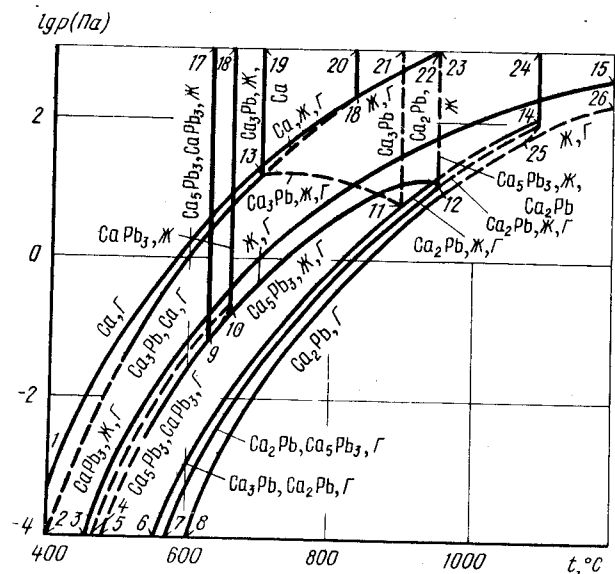


Рис. 140. p - T -диаграмма состояния системы Ca - Pb

Точка 13 (температура 700 °C, давление 15 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}_3\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 13 - 19 ($\text{Ca}_3\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ж}$), 13 - 16 ($\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$), 13 - 11 ($\text{Ca}_3\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$) и 13 - 2 ($\text{Ca}_3\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$). Последняя в интервале температур построена по экспериментальным данным работы [3] с учетом того, что сплав с 89,3 % (ат.) Ca должен представлять смесь двух фаз: твердого раствора свинца в кальции и Ca_3Pb .

Точка 11 (температура ~ 900 °C, давление ~ 6 Па) представляет четырехфазное равновесие $\text{Ca}_3\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$, а кривые 11 - 14, 11 - 21 и 11 - 6 трехфазные равновесия $\text{Ca}_2\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$, $\text{Ca}_3\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ж}$ и $\text{Ca}_3\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Г}$. Последнее равновесие нанесено на p - T -диаграмму по экспериментальным данным [3] в предположении, что сплав с 70,8 % (ат.) Ca соответствует равновесию соединения Ca_3Pb с Ca_2Pb , насыщенным кальцием. Кривая 11 - 14 заканчивается в точке 14 (температура ~ 1110 °C, давление ~ 10^2 Па) равновесия Ca_2Pb с жидкостью и газом. Конгруэнтное плавление соединения Ca_2Pb соответствует кривая 14 - 24. Конгруэнтное испарение Ca_2Pb имеет на p - T -диаграмме состояния собственную кривую 14 - 8. Давление над Ca_2Pb является минимальным среди всех сплавов системы кальций - свинец как твердых, так и жидких (кривая 25 - 26).

В точке 12 (температура 950 °C, давление 10 Па) в равновесии находятся четыре фазы $\text{Ca}_2\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ca}_3\text{Pb}_5 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 12 - 14 ($\text{Ca}_2\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$), 12 - 22 ($\text{Ca}_2\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ca}_3\text{Pb}_5 \rightleftharpoons \text{Ж}$), 12 - 9 ($\text{Ca}_5\text{Pb}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$) и 12 - 7 ($\text{Ca}_2\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ca}_5\text{Pb}_3 \rightleftharpoons \text{Г}$). Последняя кривая нанесена по экспериментальным данным [3] с учетом того, что сплав с 63,3 % (ат.) Ca состоит из насыщенного свинцом Ca_2Pb и Ca_5Pb_3 .

Точка 9 (температура 630 °C, давление $2,3 \cdot 10^{-2}$ Па) обозначает четырехфазное

равновесие $\text{Ca}_5\text{Pb}_3 \rightleftharpoons \text{CaPb}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 9 - 5, 9 - 17 и 9 - 10 - трехфазные равновесия $\text{Ca}_5\text{Pb}_3 \rightleftharpoons \text{CaPb}_3 \rightleftharpoons \Gamma$, $\text{Ca}_5\text{Pb}_3 \rightleftharpoons \text{CaPb}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\text{CaPb}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Кривые 9 - 12 и 9 - 5 нанесены по экспериментальным данным [3] в предположении, что в сплаве с содержанием кальция 45,6 % (ат.) выше температуры 630 °С в равновесии с жидкостью находится Ca_5Pb_3 , а ниже 630 °С - в равновесии с Ca_5Pb_3 находится CaPb_3 .

Кривая 10 - 18 обозначает конгруэнтное плавление CaPb_3 . Из точки 10 выходит кривая 10 - 4 трехфазного равновесия $\text{CaPb}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, которая заканчивается в точке четырехфазного равновесия $\text{CaPb}_3 \rightleftharpoons \text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ при температуре 326 °С.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы кальций - свинец при давлении 1 Па показано на рис. 141. Изобара $p = 1$ Па пересекает на p - T -диаграмме две

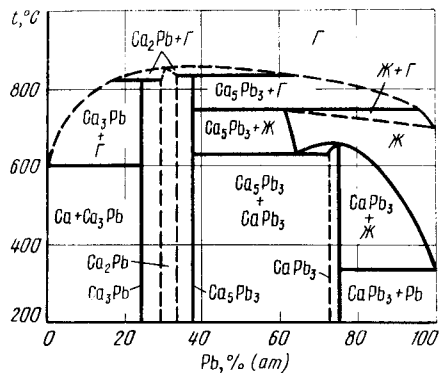


Рис. 141. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Ca - Pb при давлении 1 Па

кривые конгруэнтного плавления Ca_2Pb и CaPb_3 , а также пять кривых трехфазных равновесий: 13 - 2, 9 - 17, 9 - 12, 6 - 11 и 7 - 12. Поэтому на изобарном сечении рис. 141 с учетом эвтектического равновесия при температуре 326 °С будет шесть горизонтальных безвариантных реакций. В двух из них ($\text{CaPb}_3 \rightleftharpoons \text{Pb} \rightleftharpoons \text{Ж}$ и $\text{Ca}_5\text{Pb}_3 \rightleftharpoons \text{CaPb}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}$) в равновесии участвуют только конденсированные фазы. Положение этих равновесий на рис. 138 и 141 одинаково.

При температуре 600 °С (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 13 - 2 на p - T -диаграмме) в равновесии с Ca_3Pb находятся твердый раствор свинца в кальции и газ. И твердый раствор, и газ представляют собой практически чистый кальций. При температуре 740 °С (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 9 - 12 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая 62 % (ат.) Pb, разлагается на Ca_5Pb_3 и газ. Газ содержит не более 3 % Ca. При температурах 820 и 830 °С (точки пересечения изобары $p = 1$ Па с кривыми 6 - 11 и 7 - 12 на p - T -диаграмме) Ca_3Pb и Ca_5Pb_3 разлагаются на Ca_2Pb и газ. В первом случае газ обогащен парами кальция, во втором - парами свинца. При температуре ~ 850 °С (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 8 - 25 на p - T -диаграмме) происходит конгруэнтное испарение Ca_2Pb .

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы кальций - свинец при температуре 750 °С (рис. 142) пять горизонтальных безвариантных реакций, так как изотерма $t = 750$ °С пересекает на p - T -диаграмме пять кривых трехфазных равновесий: 13 - 16, 13 - 11, 9 - 12, 6 - 11 и 7 - 12.

При давлении ~ 50 Па (точка пересечения изотермы $t = 750$ °С с кривой 13 - 16 на p - T -диаграмме) в равновесии с твердым раствором свинца в кальции и газом находится жидкость, содержащая 8 % (ат.) Pb. При давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 750$ °С с кривой 13 - 11 на p - T -диаграмме, жид-

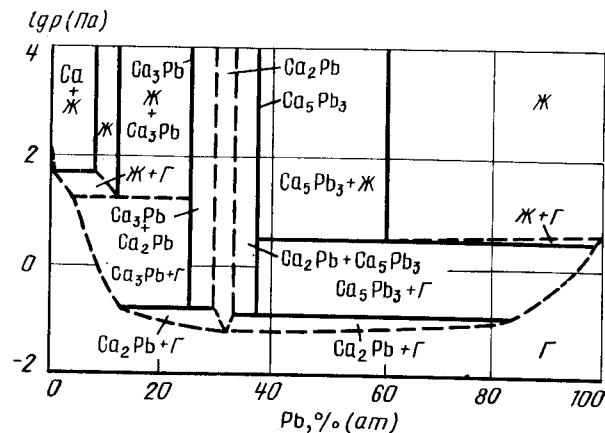


Рис. 142. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ca - Pb при температуре 750 °С

кость с 12 % (ат.) Pb разлагается на Ca_3Pb и газ. При давлении 3 Па (точка пересечения изотермы $t = 750$ °С с кривой 9 - 12 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая 61 % (ат.) Pb, разлагается на Ca_5Pb_3 и газ, содержание кальция в котором не превышает 3 %. При давлениях 0,16 и 0,14 Па (точки пересечения изотермы $t = 750$ °С с кривыми 6 - 11 и 7 - 12 на p - T -диаграммах) из Ca_3Pb и Ca_5Pb_3 образуется Ca_2Pb и газ, в первом случае обогащенный кальцием, а во втором - свинцом. При давлении $6 \cdot 10^{-2}$ (точка пересечения изотермы $t = 750$ °С с кривой 8 - 25 на p - T -диаграмме) происходит конгруэнтное испарение Ca_2Pb .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вигдорович В.Н., Нашельский А.Я. // ЖНХ. 1959. № 4. С. 2034 - 2038.
2. Вол А.Е., Казан И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 4: Справочник. - М.: Наука, 1979. - 576 с.
3. Мурадов В.Г., Гельд П.В., Кочеров П.В. // ЖФХ. 1967. Т. 49. № 3. С. 576 - 582.

КАЛЬЦИЙ - КРЕМНИЙ

В системе кальций - кремний обнаружены соединения Ca_2Si , CaSi , Ca_3Si_4 , CaSi_2 , E и F. Состав последних соединений точно не установлен, Ca_2Si имеет, вероятно, несколько модификаций [1]. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура - состав, по данным наиболее поздней работы [2], показана на рис. 143.

Равновесная газовая фаза над твердыми и жидкими сплавами кальция с кремнием состоит из пара кальция, небольших количеств пара кремния, возможно также

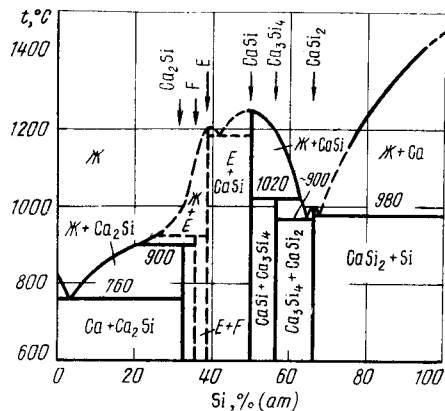


Рис. 143. Проекция линий максимальной растворимости системы Ca - Si на плоскость температура - состав [2]

присутствие очень малых количеств паров молекул силицидов кальция [3 - 5]. Зависимость парциального давления пара кальция от состава конденсированной фазы и температуры исследована в работах [3, 5] (табл. 10).

Сопоставление этих данных (рис. 144 и 145) говорит лишь о частичном совпадении их друг с другом, что вызвано, вероятно, разным интервалом температур и методов исследования.

Данные работ [2 - 5] положены в основу p - T -диаграммы состояния системы кальций - кремний (рис. 146).

Таблица 10. Константы температурной зависимости $\lg p_{Ca} (\text{Па}) = -A/T + B$ парциального давления кальция над сплавами системы Ca - Si

Содержание, % (ат.)	A	B	Интервал температур, °C
По данным [3]			
71,3	8800	8,93	457-807
67,7-50,7	12870	10,47	672-950
41,7-36,4	18450	15,16	749-893
23,1	18990	15,02	752-898
По данным [5]			
23,6	8540	5,86	1000-1150
26,8	14600	10,32	1100-1200
30,1	14600	10,57	1020-1200
31,5	14600	10,79	1080-1150
33,8	14600	11,15	1080-1150
40,4-48,6	19000	14,52	1020-1200
59,2	12500	11,29	850-1050

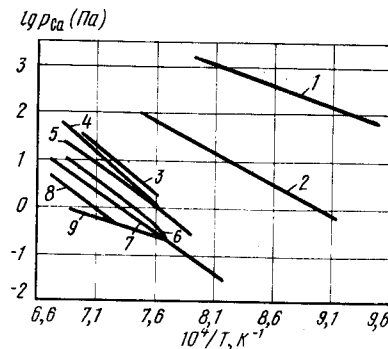
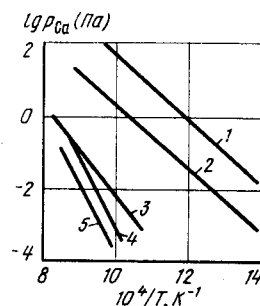


Рис. 144. Зависимость давления пара кальция от состава сплавов в области температур 460 - 950 °C [3]:
1 - Ca; 2 - 71,3 % (ат.) Ca; 3 - 67,7 - 50,7 % (ат.) Ca; 4 - 41,7 - 36,4 % (ат.) Ca; 5 - 23,1 % (ат.) Ca

Рис. 145. Зависимость давления пара кальция от состава сплавов в области температур 850 - 1200 °C [4]:
1 - Ca; 2 - 59,2 % (ат.) Ca; 3 - 50 % (ат.) Ca; 4 - 40,4 - 48,6 % (ат.) Ca; 5 - 33,8 % (ат.) Ca; 6 - 31,5 % (ат.) Ca; 7 - 30,1 % (ат.) Ca; 8 - 26,8 % (ат.) Ca; 9 - 23,6 % (ат.) Ca

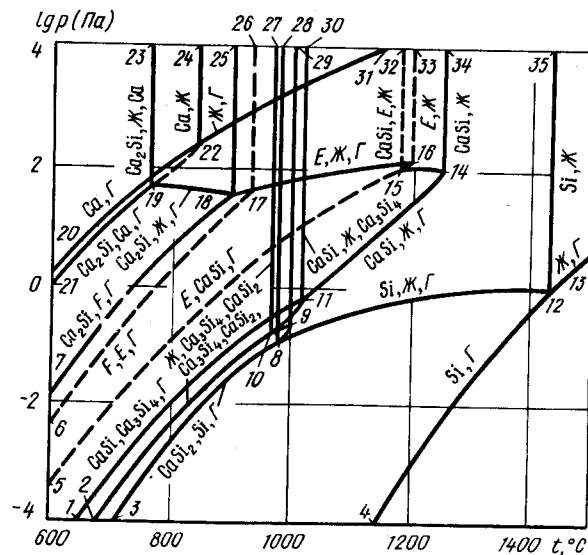


Рис. 146. p - T -диаграмма состояния системы Ca - Si

На рис. 146 кривые 20 – 22 и 22 – 31 относятся к сублимации и кипению чистого кальция, а 22 – 24 – к его плавлению. Аналогично кривые 4 – 12 и 12 – 13 – к сублимации и кипению чистого кремния, а 12 – 35 – к его плавлению.

Точка 19 (температура 760 °С, давление ~ 40 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{Ca}_2\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 19 – 23 ($\text{Ca}_2\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ж}$), 19 – 22 ($\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 19 – 18 ($\text{Ca}_2\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 19 – 21 ($\text{Ca}_2\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ca} \rightleftharpoons \Gamma$). Последние две кривые нанесены по данным [4]. [По данным [3], кривая 19 – 21 лежит при несколько более низких давлениях (см. рис. 144)].

Точка 18 (температура 900 °С, давление ~ 30 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $F \rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 18 – 25, 18 – 17 и 18 – 7 – положение трехфазных равновесий $F \rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ж}$, $F \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{Ca}_2\text{Si} \rightleftharpoons F \rightleftharpoons \Gamma$.

Точка 17 четырехфазного равновесия $F \rightleftharpoons E \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена ориентировочно, как и кривые 17 – 26 и 17 – 6 трехфазных равновесий $F \rightleftharpoons E \rightleftharpoons \text{Ж}$ и $F \rightleftharpoons E \rightleftharpoons \Gamma$. Кривая 17 – 16 нанесена по данным работы [4]. В точке 16 в равновесии с жидкостью и газом находится твердый E, конгруэнтному плавлению которого отвечает кривая 16 – 33.

В ориентировочно нанесенной точке 15 в равновесии находятся четыре фазы $E \rightleftharpoons \text{CaSi} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 15 – 32 ($E \rightleftharpoons \text{CaSi} \rightleftharpoons \text{Ж}$), 15 – 5 ($E \rightleftharpoons \text{CaSi} \rightleftharpoons \Gamma$), 15 – 16 ($E \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 15 – 14 ($\text{CaSi} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Из этих кривых только последняя нанесена с использованием экспериментальных данных работы [4]. Кривая 14 – 34 обозначает конгруэнтное плавление CaSi.

В точке 11 (температура 1020 °С, давление 0,6 Па) в равновесии находятся четыре фазы $\text{CaSi} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Ca}_3\text{Si}_4 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий, нанесенные по данным [4]: 11 – 30 ($\text{CaSi} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Ca}_3\text{Si}_4$), 11 – 14 ($\text{CaSi} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 11 – 1 ($\text{CaSi} \rightleftharpoons \text{Ca}_3\text{Si}_4 \rightleftharpoons \Gamma$) и 11 – 10 ($\text{Ca}_3\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$).

Точка 10 (температура 970 °С, давление 0,18 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{Ca}_3\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{CaSi}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 10 – 27, 10 – 2 и 10 – 9 – трехфазные равновесия $\text{Ca}_3\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{CaSi}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\text{Ca}_3\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{CaSi}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{CaSi}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Кривая 9 – 29 указывает на конгруэнтное плавление CaSi_2 .

В точке 8 (температура 980 °С, давление 0,1 Па) в равновесии находятся четыре фазы: $\text{CaSi}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Si} \rightleftharpoons \Gamma$. Из нее выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 8 – 28 ($\text{CaSi}_2 \rightleftharpoons \text{Si} \rightleftharpoons \text{Ж}$), 8 – 9 ($\text{CaSi}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 8 – 3 ($\text{CaSi}_2 \rightleftharpoons \text{Si} \rightleftharpoons \Gamma$) и 8 – 12 ($\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Возможные варианты фазовых равновесий в районе точек 11, 19, 9 и 8 подробно обсуждены в работе [4]. Данные работ [3, 4] по положению линий 10 – 2 и 8 – 3 удовлетворительно согласуются друг с другом.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы кальций – кремний при давлении 10 Па показано на рис. 147. Изобара $p = 10$ Па пересекает на p – T диаграмме восемь кривых трехфазных равновесий: 19 – 21, 18 – 7, 17 – 6, 10 – 27, 8 – 28, 11 – 30, 15 – 5 и 14 – 11. Поэтому на изобарном сечении рис. 147 восемь горизонталей безвариантных реакций, так как в этих реакциях принимают участие только конденсированные фазы.

При температуре 1150 °С (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 14 – 11 на p – T диаграмме) CaSi разлагается на газ, состоящий в основном из кальция, и жидкость, содержащую 58 % (ат.) Si.

При температурах ~ 1020, ~ 880, 820 °С, соответствующих точкам пересечения изобары $p = 10$ Па с кривыми 15 – 5, 17 – 6, 18 – 7, фазы E, F и Ca_2Si последовательно разлагаются на газ и фазы с меньшим содержанием кремния. При температуре 680 °С (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 9 – 21 на p – T диаграмме) Ca_2Si разлагается на газ и жидкость, которые состоят практически из чистого кальция.

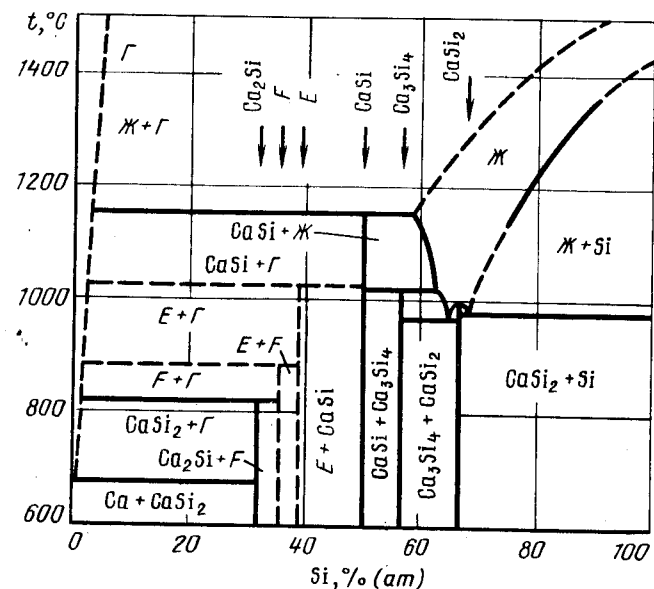


Рис. 147. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Ca – Si при давлении 10 Па

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы кальций – кремний при температуре 950 °С (рис. 148) пять горизонталей безвариантных реакций, так как изотерма $t = 950$ °С пересекает на p – T диаграмме пять кривых трехфазных равновесий: 17 – 16, 5 – 15, 1 – 11, 2 – 10 и 3 – 8.

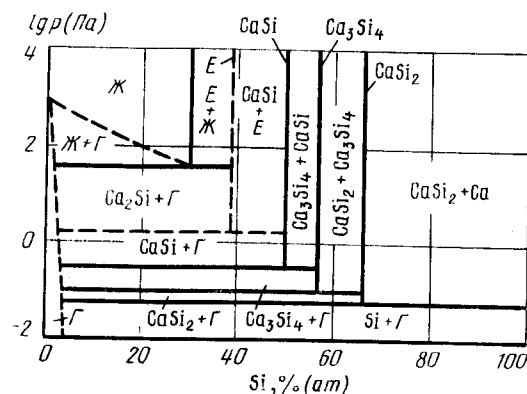


Рис. 148. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ca – Si при температуре 950 °С

При давлении 40 Па (точка пересечения изотермы $t = 950^\circ\text{C}$ с кривой 17 – 16 на p – T -диаграмме) жидкость, содержащая 30 % (ат.) Si, разлагается на фазу E и газ. При давлениях, соответствующих точкам пересечения изотермы $t = 950^\circ\text{C}$ с кривыми 5 – 15, 1 – 11 и 2 – 10 на p – T -диаграмме, фазы E, CaSi и Ca_3Si_4 последовательно разлагаются на газ и фазы с меньшим содержанием кальция. При давлении $6 \cdot 10^2$ Па (точка пересечения изотермы $t = 950^\circ\text{C}$ с кривой 3 – 8 на p – T -диаграмме) CaSi_2 разлагается на газ и твердый раствор кальция в кремнии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вол А.Е., Казан И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. Т. 4. Справочник: – М.: Наука, 1979. – 576 с.
2. Wynnuskyj J.R., Ridgeon L.M. // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 192 – 204.
3. Мурадов В.Г., Гельд П.В., Кочеров П.В. // ЖФХ. 1967. Т. 51. № 5. С. 1035 – 1040.
4. Wynnuskyj J.R. // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 205 – 211.
5. Wynnuskyj J.R., Ridgeon L.M. // Metal. Trans. 1971. V. 5. P. 975 – 978.

КАЛЬЦИЙ – ЦИНК

Взаимная растворимость кальция и цинка в твердом состоянии не установлена [1]. В системе образуются восемь соединений: Ca_3Zn , Ca_7Zn_4 , CaZn , CaZn_2 , $\text{Ca}_7\text{Zn}_{20}$, CaZn_5 , CaZn_{11} , CaZn_{13} . Кристаллическая решетка определена только для четырех из этих соединений (табл. 11) [1, 2].

Таблица 11. Кристаллическая структура соединений системы Ca – Zn

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
CaZn_2	Орторомб.	0,4591	0,7337	0,7667
CaZn_5	Гексагон.	0,5403–0,5380	–	0,4252–0,4275
CaZn_{11}	Тетрагон.	1,0699	–	0,6830
CaZn_{13}	Кубич.	1,2185	–	–

Проекция линий максимальной растворимости системы кальций – цинк на плоскость температура – состав, по данным работы [2], приведена на рис. 149.

Равновесный газ над сплавами кальций – цинк состоит из паров кальция и цинка, причем и для жидких, и для твердых сплавов с содержанием цинка более 30 % (ат.) парциальным давлением кальция можно пренебречь.

Равновесное давление цинка над жидкими сплавами постоянного состава приведено в табл. 12 [3], а над двухфазными твердыми смесями – в табл. 13 [3].

Схема p – T -диаграммы состояния системы кальций – цинк, в основу которой положены экспериментальные данные [3], представлена на рис. 150.

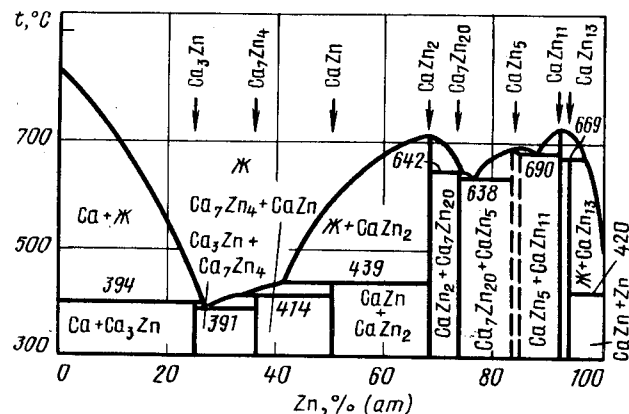


Рис. 149. Проекция линий максимальной растворимости системы Ca – Zn на плоскость температура – состав [2]

Таблица 12. Константы температурной зависимости $\lg p_{\text{Zn}}$ (Па) = $-A/T + B$ равновесного давления цинка над расплавами системы кальций – цинк

Содержание цинка в расплаве, % (ат.)	A	B	Интервал температур, °C
32,6	7425	9,232	430–559
54,6	7253	9,176	693–853
59,5	7098	9,286	708–849
68,0	6715	10,110	699–898
78,5	6820	10,460	765–892
86,4	6652	10,394	761–892
92,4	6233	10,221	730–904

Таблица 13. Константы температурной зависимости $\lg p_{\text{Zn}}$ (Па) = $-A/T + B$ равновесного давления цинка над двухфазными сплавами системы кальций – цинк

Равновесные фазы	A	B	Интервал температур, °C
$\text{Ca} + \text{Ca}_3\text{Zn}$	9745	12,515	359–388
$\text{CaZn} + \text{CaZn}_2$	9259	12,166	391–435
$\text{CaZn}_2 + \text{Ca}_7\text{Zn}_{20}$	7467	11,063	477–626
$\text{Ca}_7\text{Zn}_{20} + \text{CaZn}_5$	7461	11,084	498–636
$\text{CaZn}_5 + \text{CaZn}_{11}$	7097	10,885	528–689
$\text{CaZn}_{11} + \text{CaZn}_{13}$	7051	11,136	450–644

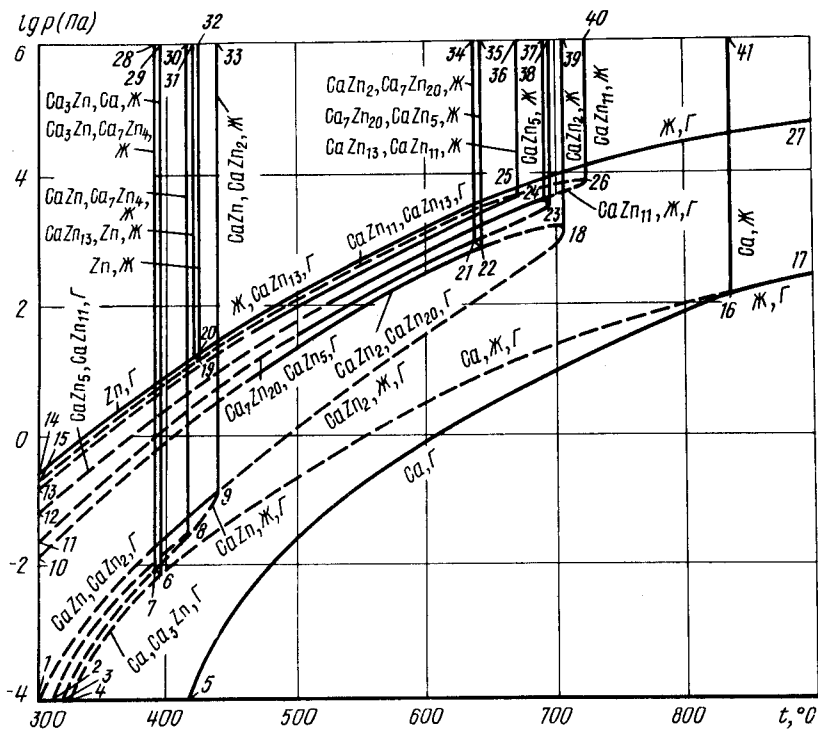


Рис. 150. p – T -диаграмма состояния системы Ca – Zn

Кривые 4 – 20 и 20 – 27 на p – T -диаграмме обозначают сублимацию и кипение чистого цинка, а кривые 5 – 16 и 16 – 17 – чистого кальция. Для упрощения и из-за отсутствия экспериментальных данных здесь и далее равновесные превращения с учетом полиморфных переходов кальция будут опущены. Кривые 20 – 31 и 16 – 41 относятся к плавлению цинка и кальция. Точка 19 (температура 420 °С, давление ~ 10 Па) указывает положение четырехфазного равновесия $Zn \rightleftharpoons CaZn_{13} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 19 – 20 ($Zn \rightleftharpoons CaZn_{13} \rightleftharpoons Г$), 19 – 15 ($Zn \rightleftharpoons CaZn_{13} \rightleftharpoons Ж$) и 19 – 25 ($CaZn_{13} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$).

В точке 25 (температура 669 °С, давление $\sim 4 \cdot 10^3$ Па) имеет место четырехфазное равновесие $CaZn_{13} \rightleftharpoons CaZn_{11} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, а вдоль кривых 25 – 13, 25 – 36 и 25 – 26 – трехфазные равновесия $CaZn_{13} \rightleftharpoons CaZn_{11} \rightleftharpoons Г$, $CaZn_{13} \rightleftharpoons CaZn_{11} \rightleftharpoons Ж$ и $CaZn_{11} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Кривая 26 – 40 соответствует конгруэнтному плавлению $CaZn_{11}$.

В точке 24 (температура 690 °С, давление $\sim 2,5 \cdot 10^3$ Па) в равновесии находятся четыре фазы $CaZn_5 \rightleftharpoons CaZn_{11} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 24 – 26 ($CaZn_{11} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), 24 – 37 ($CaZn_5 \rightleftharpoons CaZn_{11} \rightleftharpoons Ж$), 24 – 12 ($CaZn_5 \rightleftharpoons CaZn_{11} \rightleftharpoons Г$) и 24 – 23 ($CaZn_5 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$). В точке 23 в равновесии с газом и жидкостью находится $CaZn_5$, конгруэнтное плавление которого обозначено кривой 23 – 28.

Точка 21 (температура 638 °С, давление $\sim 9 \cdot 10^2$ Па) соответствует четырехфазному равновесию $Ca_7Zn_{20} \rightleftharpoons CaZn_5 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, а кривые 21 – 34, 21 – 11, 21 – 23 и 21 – 22 – трехфазным равновесиям $Ca_7Zn_{20} \rightleftharpoons CaZn_5 \rightleftharpoons Ж$, $Ca_7Zn_{20} \rightleftharpoons CaZn_5 \rightleftharpoons Г$, $CaZn_5 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ и $Ca_7Zn_{20} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$.

В точке 22 (температура 642 °С, давление $\sim 8 \cdot 10^2$ Па) в равновесии находятся четыре фазы $Ca_7Zn_{20} \rightleftharpoons CaZn_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из точки 22 выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 22 – 35 ($CaZn_2 \rightleftharpoons Ca_7Zn_{20} \rightleftharpoons Ж$), 22 – 10 ($CaZn_2 \rightleftharpoons Ca_7Zn_{20} \rightleftharpoons Г$), 22 – 21 ($Ca_7Zn_{20} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$) и 22 – 18 ($CaZn_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$). Из точки 18 выходит кривая 18 – 39 конгруэнтного плавления $CaZn_2$.

Точка 9 (температура 439 °С, давление $\sim 0,1$ Па) обозначает четырехфазное равновесие $CaZn \rightleftharpoons CaZn_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из нее выходят кривые трехфазных равновесий 9 – 33 ($CaZn \rightleftharpoons CaZn_2 \rightleftharpoons Ж$), 9 – 18 ($CaZn_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), 9 – 11 ($CaZn \rightleftharpoons CaZn_2 \rightleftharpoons Г$) и 9 – 8 ($CaZn \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$).

Четырехфазное равновесие $CaZn \rightleftharpoons Ca_7Zn_4 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ обозначено точкой 8 (температура 414 °С, давление $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ Па). Из этой точки выходят кривые 8 – 2, 8 – 30, 8 – 7 трехфазных равновесий $Ca_7Zn_4 \rightleftharpoons CaZn \rightleftharpoons Г$, $CaZn \rightleftharpoons Ca_7Zn_4 \rightleftharpoons Ж$, $Ca_7Zn_4 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$.

Точка 7 (температура 391 °С, давление $\sim 9 \cdot 10^{-3}$ Па) и точка 6 (температура 394 °С, давление $\sim 9 \cdot 10^{-3}$ Па) соответствуют четырехфазным равновесиям $Ca_7Zn_4 \rightleftharpoons Ca_3Zn \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ и $Ca \rightleftharpoons Ca_3Zn \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, а кривые 7 – 3, 7 – 28, 7 – 6, 6 – 29, 6 – 4 и 6 – 16 – трехфазным равновесиям $Ca_7Zn_4 \rightleftharpoons Ca_3Zn \rightleftharpoons Г$, $Ca_3Zn \rightleftharpoons Ca_7Zn_4 \rightleftharpoons Ж$, $Ca_3Zn \rightleftharpoons Ca \rightleftharpoons Ж$, $Ca \rightleftharpoons Ca_3Zn \rightleftharpoons Г$ и $Ca \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы кальций – цинк при давлении 10^2 Па показано на рис. 151. Изобара $p = 10^2$ Па пересекает на p – T -диаграмме двенадцать кривых трехфазных равновесий: 7 – 28, 6 – 29, 8 – 30, 19 – 32, 9 – 33, 19 – 25, 13 – 25, 12 – 24, 11 – 21, 10 – 22, 9 – 18 и 6 – 16. Поэтому на рис. 151 двенадцать горизонталей безвариантных реакций. Пять из них с участием только конденсированных фаз $Ca \rightleftharpoons Ca_3Zn \rightleftharpoons Ж$, $Ca_3Zn \rightleftharpoons Ca_7Zn_4 \rightleftharpoons Ж$, $CaZn \rightleftharpoons Ca_7Zn_4 \rightleftharpoons Ж$, $CaZn \rightleftharpoons CaZn_2 \rightleftharpoons Ж$ и $CaZn_{13} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Zn$ остались неизменными по сравнению с рис. 149. При температуре, близкой к кипению чистого цинка (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 19 – 25 на p – T -диаграмме), $CaZn_{13}$ находится в равновесии с жидкостью и газом, состоящими практически из чистого цинка. При температурах 500, 530, 540 и 560 °С (точки пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривыми 13 – 25,

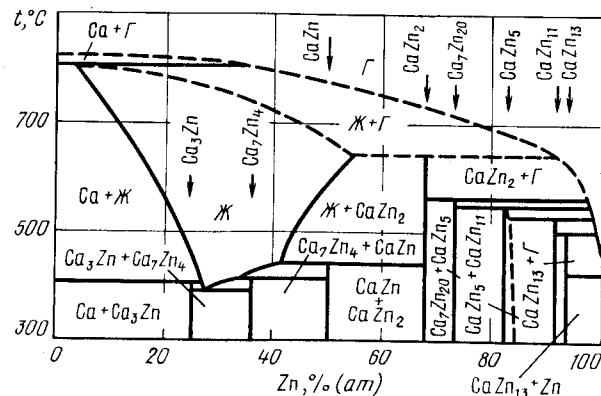


Рис. 151. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Ca – Zn при давлении 10^2 Па

12 – 24, 11 – 21 и 10 – 22 соответственно) соединения CaZn_{13} , CaZn_{11} , CaZn_5 и $\text{Ca}_7\text{Zn}_{20}$ последовательно разлагаются на соединения с меньшим содержанием цинка и газ. При температуре $\sim 640^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 9 – 18 на p – T -диаграмме) CaZn_2 разлагается на жидкость, содержащую $\sim 53\%$ (ат.) Zn и газ. При температуре, близкой к сублимации кальция (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 6 – 16 на p – T -диаграмме), жидкость с $\sim 4\%$ (ат.) Zn разлагается на твердый раствор цинка в кальции и газ.

Изотерма $t = 600^\circ\text{C}$ пересекает на p – T -диаграмме семь кривых трехфазных равновесий, поэтому на изотермическом сечении рис. 152 семь горизонталей безвариантных реакций. При давлении $2 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 600^\circ\text{C}$

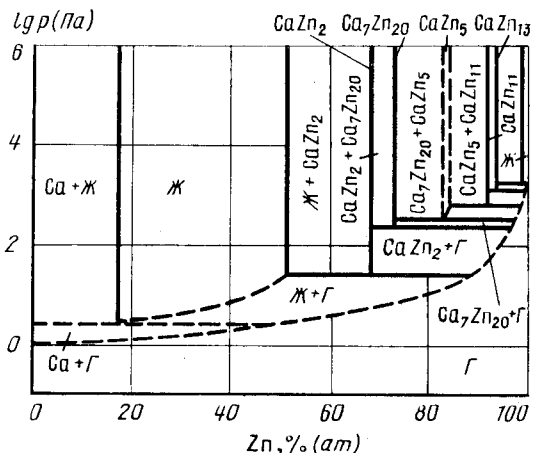


Рис. 152. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ca – Zn при температуре 600°C

с кривой 19 – 25 на p – T -диаграмме) жидкий раствор кальция в цинке разлагается на CaZn_{13} и газ. При давлениях от 10^3 до $2,5 \cdot 10^2$ (точка пересечения изотермы $t = 600^\circ\text{C}$ с кривыми 13 – 25, 12 – 24, 11 – 21 и 10 – 22) соединения CaZn_{13} , CaZn_{11} , CaZn_5 и $\text{Ca}_7\text{Zn}_{20}$ последовательно разлагаются на соединения с меньшим содержанием цинка и газ. При давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 600^\circ\text{C}$ с кривой 9 – 18 на p – T -диаграмме, CaZn_2 разлагается на жидкость, содержащую $\sim 50\%$ (ат.) Zn и газ, а при давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 600^\circ\text{C}$ с кривой 6 – 16 на p – T -диаграмме, жидкость с $\sim 15\%$ (ат.) Zn разлагается на твердый раствор цинка в кальции и газ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вол А.Е., Казан И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 4. Справочник: – М.: Наука, 1979. – 576 с.
2. Messing A.F., Adams M.D., Steunenberg R.K. // Trans. AJME. 1963. V. 56. P. 345 – 349.
3. Chiotti P., Hecht R.J. // Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 536 – 542.

КАДМИЙ – ГЕРМАНИЙ

Кадмий и германий не образуют химические соединения. В твердом состоянии они практически нерастворимы друг в друге. Кадмий и германий образуют эвтектику, температура которой примерно на 1 град ниже температуры плавления кадмия. Содержание последнего в эвтектике $\sim 0,2\%$ (ат.). Растворимость германия в жидком кадмии представлена на проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 153) [1 – 3].

Растворимость жидкого кадмия в германии составляет [5]:

$t, ^\circ\text{C}$	960	950	900	850	825
$c_{\text{Cd}}, \%$ (ат.)....	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$
$t, ^\circ\text{C}$	800	760			
$c_{\text{Cd}}, \%$ (ат.)....	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$			

Равновесный газ над сплавами системы кадмий – германий состоит практически из чистого кадмия [3, 4]. Зависимость равновесного давления пара кадмия от температуры и состава сплавов показана на рис. 154 [3]. Давление кадмия в условиях трехфазного равновесия $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Ge} \rightleftharpoons \text{Г}$ имеет максимум при $p = 1,1 \cdot 10^5$ Па, $t \approx 840 + 875^\circ\text{C}$ и содержании кадмия в жидком сплаве $\sim 40\%$ (ат.) [3].

На p – T -диаграмме состояния системы кадмий – германий (рис. 155) кривые 1 – 2 – 3 и 5 – 7 – 11 обозначают давление пара над чистыми германием и кадмием соответственно [3, 6, 7]. Из точки 6 (температура 320°C , давление ~ 4 Па) четырехфазного равновесия $\text{Ge} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Cd} \rightleftharpoons \text{Г}$ выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 6 – 8 равновесия трех конденсированных фаз $\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Ge} \rightleftharpoons \text{Ж}$ практически вертикальна. Кривая 6 – 7 обозначает трехфазное равновесие $\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$,

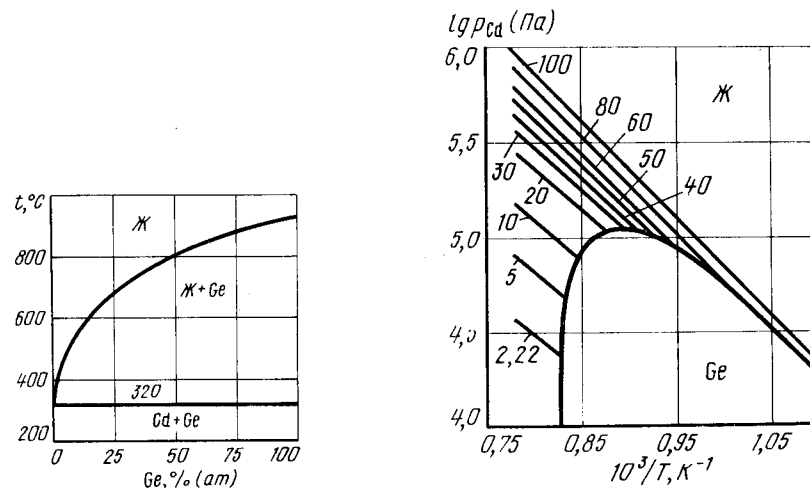


Рис. 153. Проекция линий максимальной растворимости системы Cd – Ge на плоскость температура – состав [1 – 4]

Рис. 154. Зависимость парциального давления кадмия над сплавами кадмий – германий от температуры (цифрами над кривыми обозначено содержание в сплавах кадмия в атомных процентах) [3]

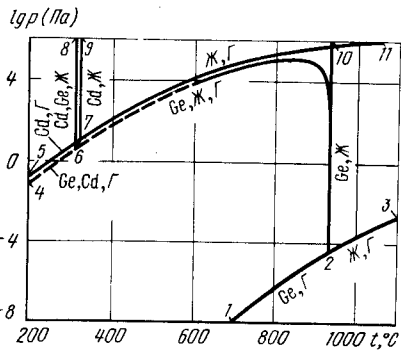


Рис. 155. $p - T$ -диаграмма состояния системы Cd - Ge

а б-4 – трехфазное равновесие $Cd \rightleftharpoons Ge \rightleftharpoons \Gamma$. Последняя кривая получена путем экстраполяции экспериментальных данных [3]. Кривая 6 – 2 трехфазного равновесия $Ge \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ в интервале температур 640 – 920 °С построена по экспериментальным данным [3], а вне пределов этих температур – экстраполяцией данных [3].

Изобарные сечения диаграммы состояния системы кадмий – германий при давлениях выше $1,1 \cdot 10^5$ Па (точка максимума на кривой 6 – 2 $p - T$ -диаграммы) будут совпадать с диаграммой рис. 153. При более низких давлениях характерные изобарные сечения показаны на рис. 156.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме кривую 6 – 2 трехфазного равновесия $Ge \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ дважды: при температурах 810 и 900 °С. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 156, а две горизонтали безвариантных равновесий. При температуре 810 °С жидкость эквимолярного состава разлагается на твердый германий и газ, состоящий практически из чистого кадмия. При более низких температурах растворимость газа в жидкости определяется точками пересечения изобары $p = 10^5$ Па с изоконцентрами рис. 154.

При температурах 810 – 900 °С в равновесии с твердым германием находится газообразный кадмий, а при температуре 900 °С из газообразного кадмия и твердого германия образуется жидкость, содержащая ~ 80 % (ат.) Ge. При дальнейшем

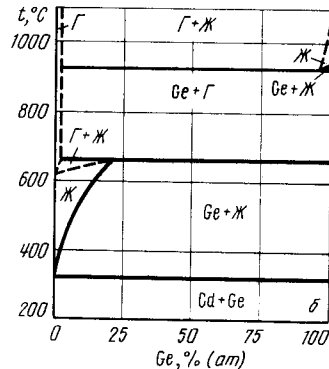
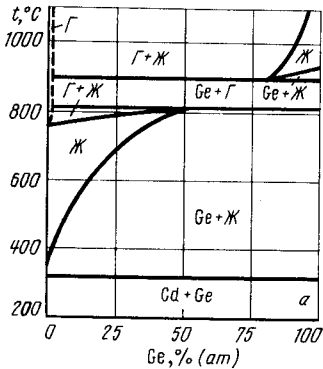


Рис. 156. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Cd - Ge при давлении 10^5 Па (а) и $2 \cdot 10^4$ Па (б)

повышении температуры кривая растворимости газа в жидкости нанесена по точкам пересечения изобары $p = 10^5$ Па с изоконцентрами рис. 154 и по экспериментальным данным работы [4].

Изобара $p = 2 \cdot 10^4$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме кривую 6 – 2 трехфазного равновесия $Ge \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ при температурах 660 и 930 °С. В этом интервале температур на изобарном сечении рис. 156, б в равновесии с твердым германием находится газообразный кадмий. В остальном структура диаграмм рис. 156, а и б схожа друг с другом, а эвтектическое равновесие $Ge \rightleftharpoons Cd \rightleftharpoons Ж$ одинаково на всех трех диаграммах рис. 153, 156, а и б.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы кадмий – германий при температуре 920 °С представлено на рис. 157. Изотерма $t = 920$ °С пересекает

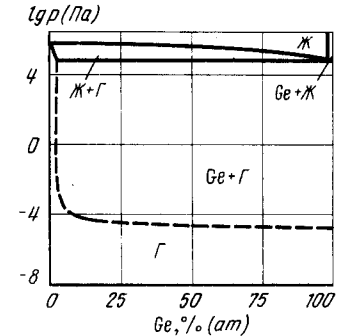


Рис. 157. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cd - Ge при температуре 920 °С

на $p - T$ -диаграмме кривую 6 – 2 трехфазного равновесия $Ge \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ при давлении $8 \cdot 10^4$ Па. При этом давлении на изотермическом сечении рис. 157 нанесена горизонталь безвариантного равновесия германия и газа с жидкостью, содержащей около 5 % (ат.) Cd. При более высоких давлениях кривая растворимости газа в жидкости определяется точками пересечения изотермы $t = 920$ °С с изоконцентрами рис. 154. При температуре 920 °С жидкий кадмий испаряется при давлении $4 \cdot 10^5$ Па, а твердый германий – при давлении $\sim 2 \cdot 10^5$ Па.

Рис. 154, если исключить из него прямые линии температурной зависимости давления кадмия над жидкими сплавами постоянного состава, можно трактовать как $p_{Cd} - T$ -диаграмму состояния. Тогда ниже кривой линии с максимумом будет находиться область существования твердых растворов кадмия в германии, а выше – жидких растворов германия в кадмии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Spengler H. // Metall. 1954. Bd 8. S. 936 – 940.
2. Thurmond C.D., Kowalchik M. // Bell System. Techn. J. 1960. V. 39. P. 169 – 204.
3. Ching-Hua Su, Tse Tung, Mubarak A., Brebrick R.F. // High Temp. Sci. 1984. V. 18. P. 197 – 212.
4. Thomas M.E., Richter P.W., Clark J.B. // High Temp. Sci. 1985. V. 19. S. 79 – 91.
5. Косенко Ф.Е. // ФТТ. 1959. Т. 1. № 10. с. 1622 – 1626.
6. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. – М.: Наука, 1961. – 396 с.
7. Alcock C.B., Itkin V.P., Horigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.

КАДМИЙ – ПАЛЛАДИЙ

Кадмий образует с палладием широкую область α -твердых растворов [до 26 % (ат.) Cd]. Кроме того, известны β_1 -фаза с областью гомогенности 33 – 49 % (ат.) Cd (тетрагональная решетка с параметрами $a = 0,428$ нм, $c = 0,362$ нм) β' -фаза с областью гомогенности 54 – 57 % (ат.) Cd (кубическая решетка с параметром $a = 0,325$ нм) и три модификации γ -фазы: собственно γ -фаза, γ' - и γ_1 -фазы [1, 2].

Фазовые соотношения в системе Cd – Pd иллюстрируются проекцией линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 158) [1, 2].

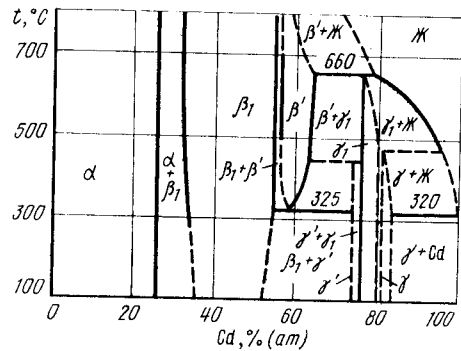


Рис. 158. Проекция линий максимальной растворимости системы Cd – Pd на плоскость температура – состав [1, 2]

Равновесный газ над сплавами Cd – Pd состоит в основном из паров Cd, парциальное давление которых можно принять за общее давление.

Равновесное давление Cd над α -фазой измерено в работе [3], над β_1 -фазой – в работах [3, 4], над β_1 , β' -фазами – в работе [5]. Изобары растворимости Cd в сплавах с 30 – 65 % (ат.) Cd по данным последней работы приведены на рис. 159.

Участок p – T -диаграммы состояния системы Cd – Pd представлен на рис. 160. Кривые 8 – 10 и 10 – 19 этой диаграммы обозначают сублимацию и кипение чистого Cd, а кривая 10 – 15 – его плавление. В точке 9 (температура 320 °С, давление ~ 10 Па)

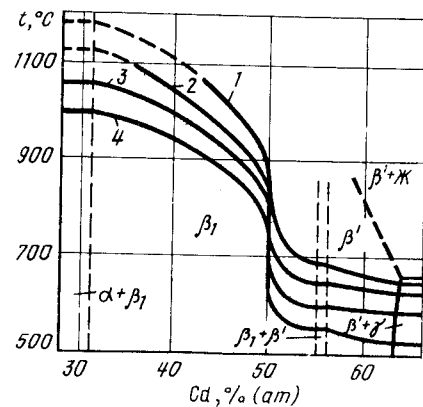


Рис. 159. Изобары растворимости Cd в сплавах с 30 – 65 % (ат.) Cd по данным [5], Па: 1 – 16; 2 – 5, 6; 3 – 1; 4 – 0, 13 (пунктирными линиями обозначены границы фазовых полей)

имеет место четырехфазное равновесие $Cd \rightleftharpoons J \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons G$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 9 – 14 ($Cd \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons G$), 9 – 10 ($Cd \rightleftharpoons J \rightleftharpoons G$), 9 – 7 ($Cd \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons G$) и 9 – 11 ($\gamma \rightleftharpoons J \rightleftharpoons G$). Кривая 9 – 14 вертикальна, кривые 9 – 10 и 9 – 7 практически сливаются с кривыми давления чистого Cd, кривая 9 – 11 нанесена ориентировочно.

Точка 11 (температура ~ 490 °С, давление ~ 30 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \gamma_1 \rightleftharpoons J \rightleftharpoons G$, а ориентировочно нанесенные кривые 11 – 18, 11 – 1 и 11 – 12 – положение трехфазных равновесий $\gamma \rightleftharpoons \gamma_1 \rightleftharpoons J$, $\gamma \rightleftharpoons \gamma_1 \rightleftharpoons G$ и $\gamma \rightleftharpoons J \rightleftharpoons G$.

В точке 12 (температура 660 °С, давление 30 Па) в равновесии находятся четыре фазы $\beta' \rightleftharpoons \gamma_1 \rightleftharpoons J \rightleftharpoons G$. Кривая 12 – 20 равновесия конденсированных фаз $\beta' \rightleftharpoons \gamma_1 \rightleftharpoons J$ вертикальна, кривая 12 – 4 равновесия $\beta' \rightleftharpoons \gamma_1 \rightleftharpoons G$ нанесена по данным [5], а кривая 12 – 21 равновесия $\beta' \rightleftharpoons J \rightleftharpoons G$ – экстраполяцией этих данных. При температуре ~ 560 °С кривая 12 – 4 пересекается с кривой 3 – 1, лежащей при давлении более низком, чем это показано на рис. 160. При еще более низком давлении и температуре 325 °С находится точка четырехфазного равновесия $\beta_1 \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \gamma' \rightleftharpoons G$, из которой выходят вертикальная кривая 2 – 16 равновесия конденсированных фаз $\beta_1 \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \gamma'$ и кривая 5 – 22 равновесия $\beta_1 \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons G$, нанесенная по экспериментальным данным [5].

Кривая 6 – 13 обозначает трехфазное равновесие $\alpha \rightleftharpoons \beta_1 \rightleftharpoons G$.

Характерные изобарное и изотермическое сечения диаграммы состояния системы Cd – Pd показаны на рис. 161 и 162.

На участке изобарного сечения системы Cd – Pd при концентрации Cd от 0 до 70 % (ат.) и давлении 0,13 Па (рис. 161) четыре горизонтали безвариантных равно-

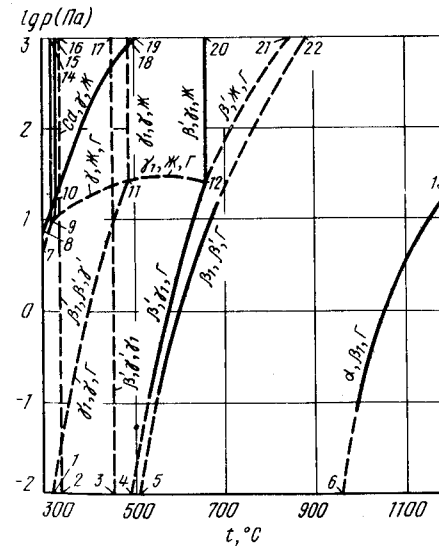


Рис. 160. p – T -диаграмма состояния системы Cd – Pd

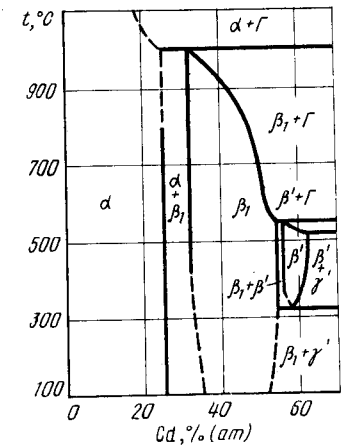


Рис. 161. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Cd – Pd при давлении 0,13 Па

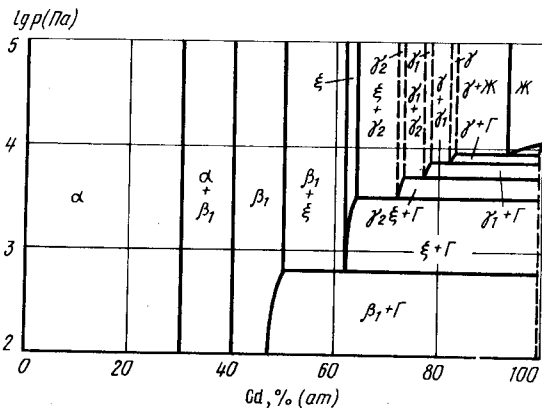


Рис. 162. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cd – Pd при температуре 600 °C

весий. Эвтектоидное равновесие $\beta_1 \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \gamma'$ при температуре 325 °C осталось неизменным по отношению к рис. 158, так как в этом равновесии принимают участие только конденсированные фазы.

Изобара $p = 16$ Па пересекает кривую 4 – 12 на p – T -диаграмме при температуре 530 °C. При этой температуре на изобарном сечении рис. 161 в равновесии находятся β' -, γ' -фазы и газ. При температуре 550 °C (точка пересечения изобары $p = 0,13$ Па с кривой 5 – 22 на p – T -диаграмме) β' -фаза разлагается на β_1 -фазу и газ, а при температуре 1000 °C (точка пересечения изобары $p = 0,13$ Па с кривой 6 – 13 на p – T -диаграмме состояния) β_1 -фаза, содержащая 32 % (ат.) Cd, разлагается на α -твердый раствор Cd в Pd и газ. Растворимость Cd в β' - и β_1 -фазах при температурах 530 – 1000 °C определяется положением изобары $p = 0,13$ Па на рис. 159.

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы Cd – Pd при температуре 600 °C (см. рис. 162) три горизонтали безвариантных реакций, так как изотерма $t = 600$ °C пересекает на p – T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 11 – 12, 4 – 12 и 5 – 22.

При давлении ~ 30 Па (точка пересечения изотермы $t = 600$ °C с кривой 11 – 12 на p – T -диаграмме) в равновесии находятся γ_1 -фаза с 78 % (ат.) Cd, жидкость с 88 % (ат.) Cd и газообразный Cd. При давлении 3 Па (точка пересечения изотермы $t = 600$ °C с кривой 4 – 12 на p – T -диаграмме) γ_1 -фаза с 76 % (ат.) Cd разлагается на β' -фазу с 64 % (ат.) Cd и газ, а при давлении 1 Па (точка пересечения изотермы $t = 600$ °C с кривой 5 – 22 на p – T -диаграмме) β' -фаза, содержащая 56 % (ат.) Cd, разлагается на β_1 -фазу с 54 % (ат.) Cd и газ. Растворимость Cd в β' - и β_1 -фазах при давлениях ниже 3 Па определяется точками пересечения изотермы $t = 600$ °C с изобарами рис. 159.

Разложение β_1 -фазы на α -твердый раствор Cd в Pd происходит при очень низких давлениях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Neumann J.P., Mikula A., Chang Y.A. // Metal. Trans. 1982. V. 13A. P. 1123 – 1126.
2. Nowotny H., Stempfl A., Bittner H. // Monatshefte für Chemie. 1951. Bd 82. S. 949 – 958.
3. Brodowsky H., Yok Siang Siang Oei, Schnaller H.J. // Z. Metallkunde. 1980. Bd 71. S. 593 – 598.
4. Darby J.B., Myles K.M., Pratt J.N. // Acta Metallur. 1971. V. 19. P. 7 – 14.
5. Maa V., Mikula A., Chang Y.A., Schuster W. // Metal. Trans. 1982. V. 13A. P. 1115 – 1121.

КАДМИЙ – ПЛАТИНА

Кадмий образует широкую область α -твердых растворов в платине, кроме того, в системе Cd – Pt существуют β_1 -фаза (тетрагональная решетка с параметрами: $a = 0,41 + 0,42$ нм, $c = 0,38 + 0,39$ нм), ξ -фаза (Cd_2Pt) и три модификации γ -фазы (собственно γ -фаза, γ_1 - и γ_2 -фазы). Фазовые соотношения в системе Cd – Pt иллюстрирует проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 163) [1, 2].

Равновесный газ над сплавами Cd – Pt состоит в основном из паров Cd, парциальное давление которых можно принять за общее давление в системе.

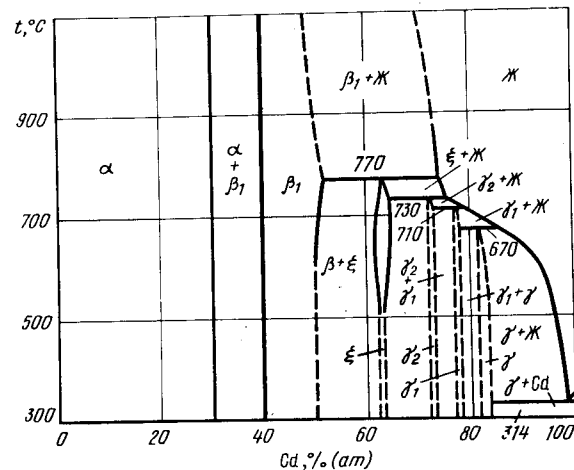


Рис. 163. Проекция линий максимальной растворимости системы Cd – Pt на плоскость температура – состав [1, 2]

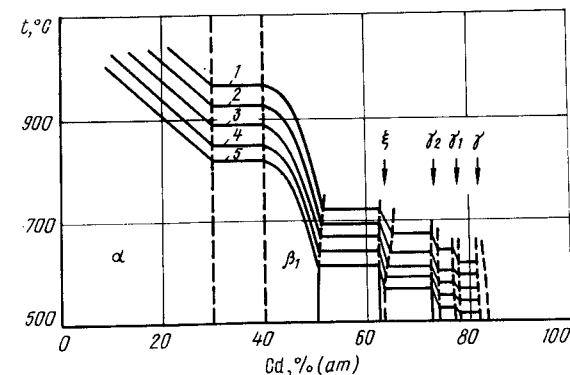


Рис. 164. Изобары растворимости Cd в сплавах Cd – Pt при давлениях, Па: 1 – 10^4 ; 2 – $6 \cdot 10^3$; 3 – $3 \cdot 10^3$; 4 – $1,7 \cdot 10^3$; 5 – 10^3 (пунктирными линиями обозначены границы фазовых полей) [2]

Изобары растворимости Cd при температурах 500 – 1030 °С приведены на рис. 164 [2]. С учетом этих данных и давления паров чистого Cd [3] построена $p - T$ -диаграмма состояния (рис. 165).

На диаграмме рис. 165 кривые 1 – 9 и 9 – 20 обозначают сублимацию и кипение чистого Cd, а кривая 9 – 16 – его плавление. В точке 8 (температура 314 °С, давление 15 Па) имеет место четырехфазное равновесие $Cd \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Г$. Из этой точки

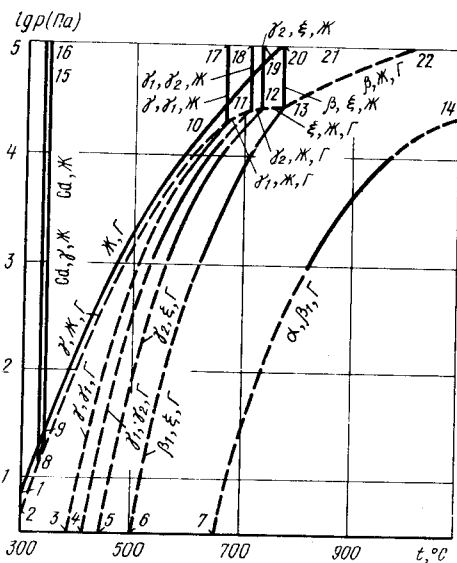


Рис. 165. $p - T$ -диаграмма состояния системы Cd – Pt

выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 8 – 15 равновесия конденсированных фаз $Cd \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Ж$ вертикальна, кривые 8 – 9, 8 – 2 и 8 – 11 равновесий $Cd \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, $Cd \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Г$ и $\gamma \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ близки к кривым равновесного давления чистого Cd.

Точка 11 (температура 670 °С, давление $\sim 2 \cdot 10^4$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, а кривые 11 – 17, 11 – 12 и 11 – 3 – положения трехфазных равновесий $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Ж$, $\gamma_1 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ и $\gamma \rightleftharpoons \gamma_1 \rightleftharpoons Г$.

В точке 12 (температура 710 °С, давление $\sim 2,5 \cdot 10^4$ Па) в равновесии находятся четыре фазы $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий 11 – 18 ($\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2 \rightleftharpoons Ж$), 11 – 12 ($\gamma_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$) и 11 – 4 ($\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2 \rightleftharpoons Г$).

Четырехфазное равновесие $\gamma_2 \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ отмечено точкой 12 (температура 730 °С, давление $\sim 2,6 \cdot 10^4$ Па), а трехфазные равновесия $\gamma_2 \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons Ж$, $\xi \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ и $\gamma_2 \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons Г$ – кривыми 12 – 19, 12 – 13 и 12 – 5.

Точка 13 (температура 770 °С, давление $\sim 2,7 \cdot 10^4$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\beta_1 \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий 13 – 21 ($\beta_1 \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons Ж$), 13 – 6 ($\beta_1 \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons Г$) и 13 – 22 ($\beta_1 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$).

Кривые 10 – 3, 11 – 4, 12 – 5 и 13 – 6 в интервале давлений $10^3 - 10^4$ Па построены по экспериментальным данным [2], выше и ниже этих давлений – экстраполяцией. Положение точек четырехфазного равновесия 10, 11, 12 и 13 определено точками пересечения этих кривых с вертикальными кривыми 10 – 17, 11 – 18, 12 – 19 и 13 – 21.

Кривая 7 – 14, при давлениях $10^3 - 10^4$ Па нанесенная по экспериментальным

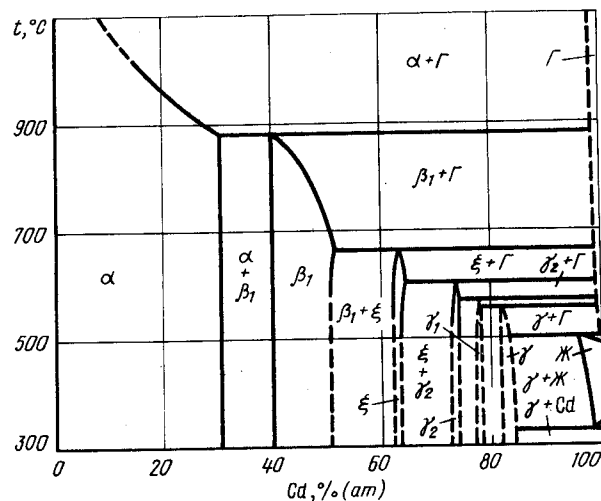


Рис. 166. Изобарное сечение диаграммы состояния системы при давлении $3 \cdot 10^3$ Па

данным [2], обозначает трехфазное равновесие $\alpha \rightleftharpoons \beta_1 \rightleftharpoons Г$. При температурах выше 1100 °С эта кривая пересекается, вероятно, с кривой 13 – 22 в точке четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta_1 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$.

Характерные изобарное и изотермическое сечения диаграммы состояния системы Cd – Pt приведены на рис. 166 и 167.

Изобара $p = 3 \cdot 10^3$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме семь кривых трехфазных равновесий: 8 – 15, 8 – 10, 3 – 10, 4 – 11, 5 – 12, 6 – 13 и 7 – 14, поэтому на изобарном сечении рис. 166 семь горизонталей безвариантных реакций. Одна из них при температуре 314 °С, в которой участвуют только конденсированные фазы, осталась неизменной по сравнению с диаграммой рис. 163.

При температуре 500 °С (точка пересечения изобары $p = 3 \cdot 10^3$ Па с кривой 8 – 10

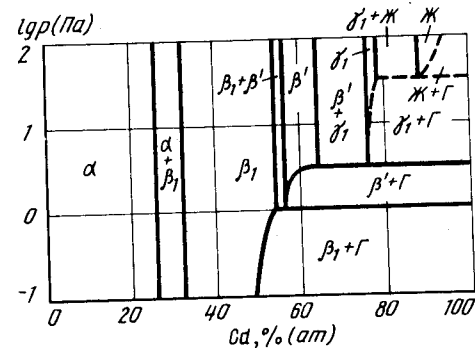


Рис. 167. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cd – Pt при температуре 600 °С

на p - T -диаграмме) в равновесии находятся жидкость, содержащая 96 % (ат.) Cd, газ и γ -фаза. При температурах 560, 570, 600 и 660 °C (точки пересечения изобары $3 \cdot 10^3$ Па соответственно с кривыми 3 - 10, 4 - 11, 5 - 12 и 6 - 13 на p - T -диаграмме) γ -, γ_1 -, γ_2 -, ξ -фазы разлагаются на газ и фазу с меньшим содержанием Cd. При температуре 890 °C (точка пересечения изобары $p = 3 \cdot 10^3$ Па с кривой 7 - 14 на p - T -диаграмме) β_1 -фаза разлагается на α -твердый раствор с 30 % (ат.) Cd и газ.

Растворимость Cd в γ -, γ_1 -, γ_2 -, ξ - и β_1 -фазах и α -твердом растворе, показанная на рис. 166, задана положением изобары $p = 3 \cdot 10^3$ Па на рис. 164.

На изотермическом сечении рис. 167 пять горизонталей безвариантных реакций, так как изотерма $t = 600$ °C пересекает на p - T -диаграмме пять кривых трехфазных равновесий: 8 - 10, 3 - 10, 4 - 11, 5 - 12 и 6 - 13.

При давлении $9 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 600$ °C с кривой 8 - 10 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая 93 % (ат.) Cd, разлагается на γ -фазу и газ. При давлениях $7 \cdot 10^3$; $5 \cdot 10^3$; $3 \cdot 10^3$ и $6 \cdot 10^2$ Па (точки пересечения изотермы $t = 600$ °C соответственно с кривыми 3 - 10, 4 - 11, 5 - 12 и 6 - 13 на p - T -диаграмме) фазы γ -, γ_1 -, γ_2 - и ξ разлагаются на газ и фазу с меньшим содержанием Cd. Растворимость Cd в ξ -фазе определяется точками пересечения изотермы $t = 600$ °C с изобарами рис. 164.

При давлениях гораздо более низких, чем это обозначено на рис. 167, β_1 -фаза разлагается на α -твердый раствор Cd в Pt и газ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вол А.Е., Казан И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. Т. 4. Справочник: - М.: Наука, 1979. - 576 с.
2. Kuo S.H., Chang Y.A., Ipser H. // Z. Metallkunde. 1979. Bd 70. S. 26 - 32.
3. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Canad. Met. Quart. 1984. V. 23. P. 309 - 313.

КАДМИЙ - СЕРА

Кадмий образует один сульфид CdS, имеющий несколько аллотропических модификаций. Подробный обзор кристаллической структуры этих модификаций и условий их существования приведен в справочнике [1]. Предельная растворимость серы в жидком кадмии и схема равновесия конденсированных фаз представлены на проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура - состав (рис. 168) [1].

Сульфид кадмия обладает небольшой областью гомогенности. Растворимость в нем избыточного по отношению к стехиометрическому количеству кадмия носит ретроградный характер и в целом увеличивается при повышении температуры от 900 до 1080 °C с $5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ г-атом Cd/моль CdS [2].

Равновесный газ над конденсированными фазами системы Cd - S состоит в основном из атомов Cd и молекул S₂. Сульфид CdS испаряется конгруэнтно, степень диссоциации CdS в газовой фазе близка к 1. Температурная зависимость общего давления пара над CdS, по рекомендованным в обзоре [3] данным, составляет:

$$\lg p \text{ (Па)} = -11526/T + 12,260 \text{ (527 - 827 } ^\circ\text{C)},$$

$$\lg p \text{ (Па)} = -11388/T + 12,097 \text{ (827 - 1227 } ^\circ\text{C)}.$$

Отсутствие сведений об общем равновесном давлении над двухфазными сплавами не позволяет предложить достоверную p - T -диаграмму.

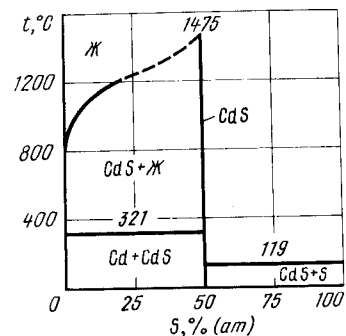


Рис. 168. Проекция линий максимальной растворимости системы Cd - S на плоскость температура - состав [1]

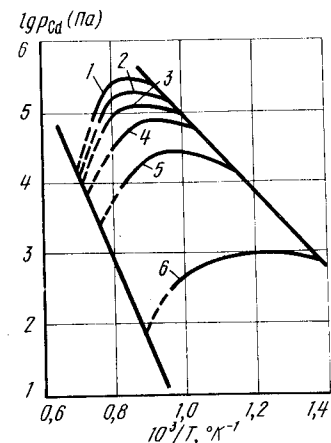


Рис. 169. p_{Cd} - T -диаграмма состояния системы Cd - S [4]:
1 - $x_{Cd} = 5 \cdot 10^{-5}$; 2 - $4 \cdot 10^{-5}$; 3 - $3 \cdot 10^{-5}$; 4 - $1 \cdot 10^{-5}$; 5 - $5 \cdot 10^{-6}$; 6 - $1 \cdot 10^{-6}$ г-ат/моль Cd

p_{Cd} -диаграмма состояния системы Cd - S, по данным [4], представлена на рис. 169. На этом же рисунке показаны изоконцентраты, иллюстрирующие ретроградный характер растворимости кадмия в сульфиде кадмия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вол А.Е., Казан И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. Т. 4. Справочник: - М.: Наука, 1979. - 576 с.
2. Кудряшов Н.И., Хари́ф Я.Л., Ковтуненко П.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 5. С. 876 - 878.
3. Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. - М.: Наука, 1978. - 110 с.
4. Хари́ф Я.Л., Кудряшов Н.И., Ковтуненко П.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 12. С. 1962 - 1966.

КАДМИЙ – СУРЬМА

Растворимость Sb в Cd в твердом состоянии очень мала, растворимость Cd в Sb при 445 °С составляет 0,14 % (по массе), при комнатной температуре – менее 0,1 % (по массе) [1].

В системе Cd – Sb установлено существование двух метастабильных соединений (Cd_4Sb_3 , Cd_3Sb_2) и одного стабильного CdSb. Последнее обладает небольшой областью гомогенности и имеет орторомбическую решетку с параметрами: $a = 0,6471$ нм, $b = 0,8255$ нм, $c = 0,8521$ нм [1].

Проекция линий максимальной растворимости системы Cd – Sb при давлениях $< 10^8$ Па на плоскость температура – состав приведена на рис. 170 [1].

Равновесный газ над сплавами системы Cd – Sb состоит из паров кадмия и сурьмы, причем в большинстве случаев давлением последней можно пренебречь. Температурная зависимость парциального давления кадмия над сплавами CdSb + Sb выражается уравнением [2]

$$\lg p_{Cd} \text{ (Па)} = -6472/T + 10,910 \quad (276 - 379 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Влияние высокого давления (от $1 \cdot 10^8$ до $6 \cdot 10^9$ Па) на равновесие в системе Cd – Sb исследовано в работе [3], где обнаружена смена характера плавления CdSb при увеличении давления от конгруэнтного на инконгруэнтное и установлено существование точки четырехфазного равновесия $CdSb \rightleftharpoons Sb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Cd$ при температуре 310 °С и давлении $3,5 \cdot 10^9$ Па (рис. 171).

Исследования условий равновесия в системе Cd – Sb при атмосферном [1], низких [2] и высоких [3] давлениях позволяют предложить участок p – T -диаграммы состояния этой системы в широком интервале температур (200 – 700 °С) и давлений (10^{-2} – $6 \cdot 10^9$ Па) (рис. 172).

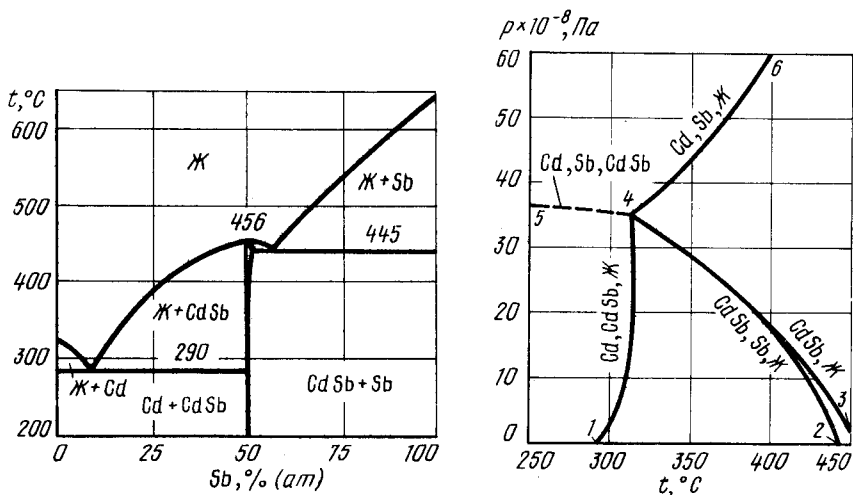


Рис. 170. Проекция линий максимальной растворимости системы Cd – Sb на плоскость температура – состав ($p < 10^8$ Па) [1]

Рис. 171. Участок p – T -диаграммы состояния системы Cd – Sb при температуре 250 – 450 °С и давления $1 \cdot 10^8$ – $6 \cdot 10^9$ Па

На диаграмме рис. 172 кривые 4 – 6 и 6 – 11 обозначают сублимацию и кипение чистого Cd, а кривые 2 – 9 и 9 – 10 – сублимацию и кипение чистой Sb. Температура плавления Cd (кривая 5 – 16) начиная с давления $\sim 10^8$ Па увеличивается, а температура плавления Sb (кривая 9 – 1) уменьшается. При высоком давлении (в основном более $6 \cdot 10^8$ Па) Sb претерпевает два аллотропических превращения [4], которые с целью упрощения на рис. 172 не показаны.

Точка 5 (температура 290 °С, давление ~ 1 Па) соответствует четырехфазному равновесию $Cd \rightleftharpoons CdSb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных

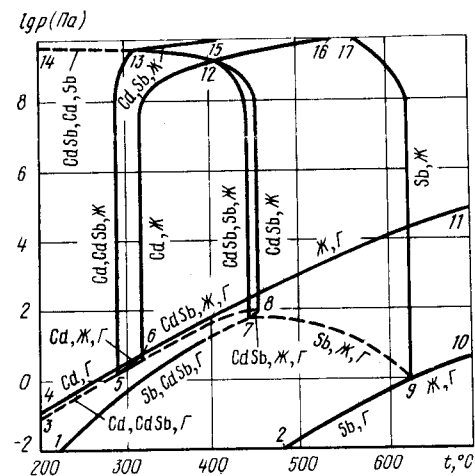


Рис. 172. p – T -диаграмма состояния системы Cd – Sb при температуре 200 – 700 °С и давления 10^{-2} – $6 \cdot 10^9$ Па

равновесий. Кривые 5 – 6 и 5 – 3 равновесий $Cd \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ и $Cd \rightleftharpoons CdSb \rightleftharpoons Г$ очень близки к положению кривой 4 – 6, так как пар над смесями Cd + CdSb и Cd + Ж состоит практически из чистого Cd и его давление близко к давлению над чистым Cd. Кривая 5 – 8 заканчивается при температуре 456 °С в точке 8 конгруэнтного плавления CdSb.

Кривая 5 – 13 равновесия конденсированных фаз практически вертикальна до давлений 10^8 Па, с дальнейшим увеличением давления температура этого равновесия повышается и кривая заканчивается в точке 13 (температура 310 °С, давление $3,5 \cdot 10^9$ Па) четырехфазного равновесия $Cd \rightleftharpoons Sb \rightleftharpoons CdSb \rightleftharpoons Ж$ (см. рис. 171).

Точка 7 (температура 445 °С, давление $\sim 10^2$ Па) указывает положение четырехфазного равновесия $CdSb \rightleftharpoons Sb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 7 – 8 равновесия насыщенного Sb соединения CdSb с жидкостью и газом заканчивается в точке 8 плавления CdSb. Кривая 7 – 8 равновесия $Sb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ заканчивается в тройной точке сурьмы. Газ в этом равновесии вблизи точки 7 состоит практически из чистого кадмия, а вблизи точки 9 – практически из чистой сурьмы. Кривая 7 – 1 равновесия $Cd \rightleftharpoons CdSb \rightleftharpoons Г$ в интервале температур 276 – 379 °С построена по экспериментальным данным [2]. Кривая 7 – 12 – 13 равновесия конденсированных фаз $CdSb \rightleftharpoons Sb \rightleftharpoons Ж$ до давления $\sim 10^8$ Па практически вертикальна. Положение этой кривой при более высоком давлении подробнее показано на рис. 171. В точке 12 кривые 7 – 12 – 13 и 8 – 12 (конгруэнтное плавление CdSb) сливаются. Это означает, что при давлении выше точки 12 конгруэнтное плавление CdSb изменяется на инконгруэнтное.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Cd – Sb при низком давлении

нии (10 Па) показано на рис. 173. Изобара $p = 10$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме рис. 172 четыре кривые трехфазных равновесий: 5 - 13, 5 - 8, 1 - 7 и 7 - 9. Эвтектическое равновесие $Cd \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons CdSb$ при температуре 290 °С осталось неизменным по сравнению с диаграммой рис. 170. При температуре 350 °С (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 5 - 8 на $p - T$ -диаграмме) на изобарном сечении рис. 173 нанесена горизонталь безвариантной реакции разложения жидкости, содержащей ~ 15 % (ат.) Sb, на CdSb и газ. При температуре 290 °С (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 1 - 7 на $p - T$ -диаграмме) CdSb разлагается на жидкость и твердый раствор Cd в Sb. При температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 7 - 9 на $p - T$ -диаграмме, из газа и твердого раствора Cd в Sb вновь образуется жидкость, но содержит она уже ~ 90 % (ат.) Sb. Газовая фаза, участвующая во всех трех указанных равновесиях, состоит в основном из Cd, однако при температуре выше 600 °С газ, находящийся в равновесии с жидкостью, будет обогащаться Sb и при температуре ~ 750 °С кривые растворимости жидкости и газа сольются в точке кипения чистой сурьмы.

При давлениях от ~ 10^2 Па до ~ 10^8 Па изобарные сечения диаграммы состояния Cd - Sb будут практически совпадать с диаграммой рис. 170. При более высоких давлениях начинают заметно изменяться температуры превращения конденсированных фаз.

На рис. 174 [3] представлены схемы изобарных сечений диаграммы состояния системы Cd - Sb при давлениях $10^8 - 3,6 \cdot 10^9$ Па. При давлении 10^8 Па изобарное сечение практически не отличается от диаграммы рис. 170, так как изобара $p = 10^8$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме только вертикальные участки кривых трехфазных равновесий: 5 - 13, 7 - 12 - 13 и кривую 8 - 12 конгруэнтного плавления CdSb.

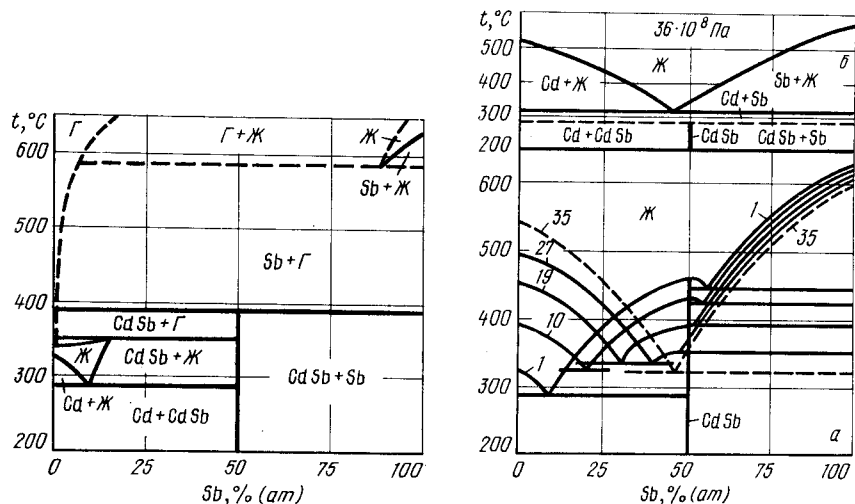


Рис. 173. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Cd - Sb при давлении 10 Па

Рис. 174. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Cd - Sb при давлениях $1 \cdot 10^8 - 3,5 \cdot 10^9$ Па (а) (цифры у кривых - давление в 10^8 Па) и при давлении $3,6 \cdot 10^9$ Па (б) [3]

При давлении 10^9 Па температура эвтектики $CdSb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Sb$ снижается, а эвтектики $Cd \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons CdSb$ повышается. Состав эвтектик в обоих случаях сдвигается в сторону CdSb, плавление которого остается конгруэнтным.

При давлении $1,9 \cdot 10^9$ Па (точка 12 на $p - T$ -диаграмме) на изобарном сечении состав и температура эвтектики в равновесии $CdSb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Sb$ становятся равными составу и температуре плавления CdSb. При давлении $2,7 \cdot 10^9$ Па плавление CdSb происходит уже инконгруэнтно. При давлении $3,5 \cdot 10^9$ Па при постоянной температуре 310 °С (точка 13 на $p - T$ -диаграмме) в равновесии находятся четыре конденсированные фазы $Cd \rightleftharpoons CdSb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Sb$, причем жидкость содержит кадмия несколько больше, чем CdSb. При давлении $3,6 \cdot 10^9$ Па (рис. 174, а) две горизонтальные безвариантных реакций, температуры которых соответствуют точкам пересечения изобары $p = 3,6 \cdot 10^9$ Па кривых 14 - 13 и 13 - 15 на $p - T$ -диаграмме рис. 172 (кривых 5 - 4 и 4 - 6 рис. 171). При температуре ~ 315 °С имеет место эвтектика $Cd \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Sb$, а при температуре ~ 290 °С CdSb разлагается на Cd и Sb.

Характерное изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cd - Sb приведено на рис. 175. Изотерма $t = 350$ °С пересекает на $p - T$ -диаграмме четыре

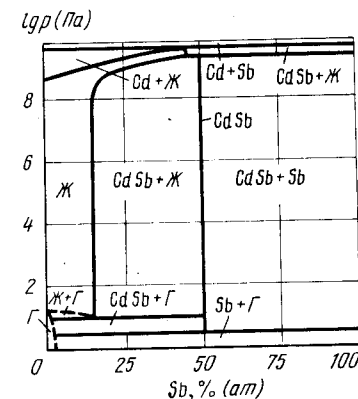


Рис. 175. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cd - Sb при температуре 350 °С

кривые трехфазных равновесий: 13 - 15, 13 - 12 - 7, 5 - 8 и 1 - 7. Поэтому на изотермическом сечении рис. 175 четыре горизонтали безвариантных равновесий. При давлении $4,3 \cdot 10^9$ Па (точка пересечения изотермы $t = 350$ °С с кривой 13 - 15 на $p - T$ -диаграмме) взаимные твердые растворы Cd и Sb находятся в равновесии с жидкостью, содержащей ~ 45 % (ат.) Sb. При давлении $2,9 \cdot 10^9$ Па (точка пересечения изотермы $t = 350$ °С с кривой 13 - 12 - 7 на $p - T$ -диаграмме) CdSb разлагается на жидкость и твердый раствор Cd в Sb. Границы узкой области гомогенности жидкости при высоком давлении определяются точками пересечения изотермы $t = 350$ °С с линиями растворимости в жидкости на изобарных сечениях рис. 174. При температуре 350 °С чистый Cd плавится при давлении, определяемом точкой пересечения изотермы с кривой 6 - 16 на $p - T$ -диаграмме.

При давлении ~ 10 Па (точка пересечения изотермы $t = 350$ °С с кривой 5 - 8 на $p - T$ -диаграмме) жидкость, содержащая ~ 15 % (ат.) Sb, разлагается на CdSb и газ, а при давлении 3 Па (точка пересечения изотермы $t = 350$ °С с кривой 1 - 7 на $p - T$ -диаграмме) CdSb разлагается на газ и твердый раствор Cd в Sb.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вол А.Е., Казан И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. Т. 4. Справочник: – М.: Наука, 1979. – 576 с.
2. Borg R.J. // Trans. AIME. 1961. V. 221. P. 242 – 243.
3. Aptekar I.L., Belash I.T., Ponyatovskii E.G. // High Temp. – High Pressures. 1977. V. 9. P. 641 – 644.
4. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1979. – 191 с.

КАДМИЙ – СЕЛЕН

Кадмий образует один селенид CdSe, имеющий несколько аллотропических модификаций. Подробный обзор кристаллической структуры этих модификаций и условий их существования приведен в [1, 2]. Равновесие конденсированных фаз иллюстрирует проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 176) [2].

Селенид обладает небольшой областью гомогенности [3, 4]. Равновесный газ над конденсированными фазами системы Cd – Se состоит в основном из атомов Cd и молекул Se₂. Селенид CdSe испаряется конгруэнтно, степень диссоциации CdSe в газовой фазе близка к 1.

Температурная зависимость общего давления пара над CdSe, по рекомендованному в обзоре [5] данным, составляет

$$\lg p \text{ (Па)} = -11067/T + 12,055 \text{ (577 – 1127 } ^\circ\text{C)}.$$

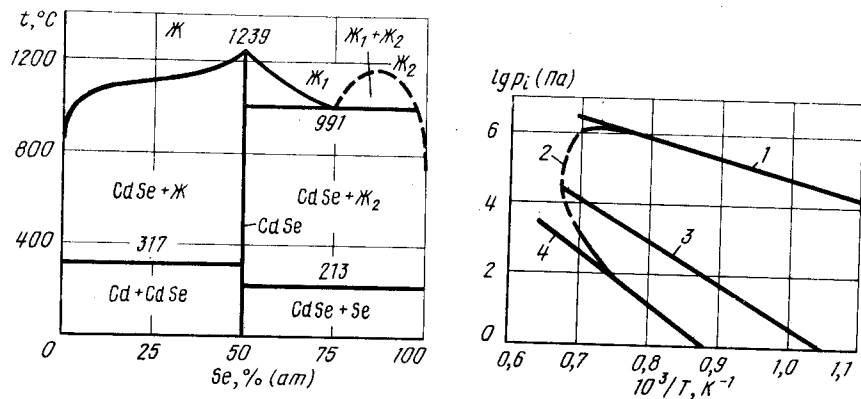


Рис. 176. Проекция линий максимальной растворимости системы Cd – Se на плоскость температура – состав [2]

Рис. 177. Зависимость равновесного давления газа в системе Cd – Se от температуры [6]:

1 – давление паров над чистым Cd; 2 – парциальное давление Cd над сплавами CdSe + Ж; 3 – парциальное давление Cd над конгруэнтно испаряющимся CdSe; 4 – давление паров над чистым Se

Отсутствие сведений об общем равновесном давлении над двухфазными сплавами не позволяет предложить достоверную $p - T$ -диаграмму состояния системы Cd – Se.

На рис. 177 показана температурная зависимость равновесного давления газа над чистым кадмием и серой и парциального давления кадмия в трехфазном равновесии CdSe \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г (кривая 2), а также парциальное давление кадмия над конгруэнтно испаряющимся CdSe (кривая 3) [6]. Кривая 2 представляет собой участок $p_{Cd} - T$ -диаграммы состояния системы Cd – Se. Как следует из рис. 177, при температурах ниже 950 °C равновесный газ над смесями (CdSe + Ж) состоит практически из чистого кадмия и его давление равно давлению паров чистого кадмия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вол А.Е., Казан И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. Т. 4. Справочник: – М.: Наука, 1979. – 576 с.
2. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975. – 220 с.
3. Иванов Ю.М., Дмитриева Н.В., Ванюков А.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8. С. 1396 – 1402.
4. Reisman A., Berkenblit M., Witzten W. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 2210 – 2214.
5. Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. – М.: Наука, 1978. – 110 с.
6. Barmeister R.A., Stevenson D.A. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. P. 394 – 398.

КАДМИЙ – ТЕЛЛУР

Взаимная растворимость Cd и Te в твердом состоянии очень мала. В системе образуется одно соединение CdTe. Это соединение имеет несколько аллотропических модификаций. Основная из них обладает кубической решеткой типа сфалерита ($a = 0,5852$ нм). Подробный обзор структуры CdTe и условий его аллотропических переходов дан в работе [1]. Равновесия конденсированных фаз в этой системе иллюстрирует проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 178). Вырожденные эвтектики CdTe с твердыми растворами на основе Cd и Te образуются при температурах, близких к плавлению чистых компонентов. Наиболее вероятная температура конгруэнтного плавления CdTe 1092 °C [1]. Соединение CdTe имеет небольшую область гомогенности (рис. 179). Максимум температуры плавления CdTe смещен в сторону Te от стехиометрического состава. Кривая солидуса имеет ретроградный характер.

Подробный обзор работ по испарению CdTe содержится в [2]. При испарении CdTe практически полностью диссоциирует на атомы Cd и молекулы Te₂. Таким образом, сумму парциальных давлений Cd и Te₂ можно без существенной ошибки приравнять общему равновесному давлению над сплавами системы Cd – Te.

Парциальные давления Cd и Te₂ над CdTe, равновесным с насыщенной Cd и Te жидкостью, приведены на рис. 180 и 181. На этих же рисунках приведены парциальные давления Cd и Te₂ над конгруэнтно испаряющимся CdTe и над некоторыми жидкими сплавами. Общее давление над конгруэнтно испаряющимся CdTe является минимальным для всех сплавов системы Cd – Te.

Имеющиеся данные позволяют предложить $p - T$ -диаграмму состояния системы Cd – Te (рис. 182). На этой диаграмме кривые 5 – 6 и 6 – 18 представляют суб-

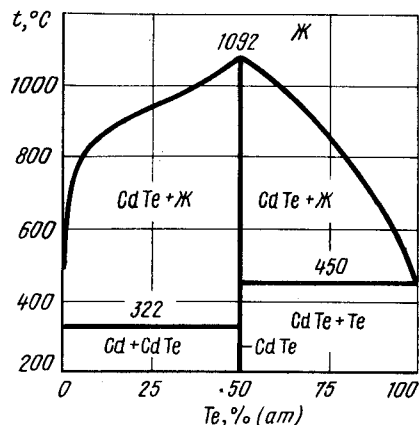


Рис. 178. Проекция линий максимальной растворимости системы Cd - Te на плоскость температура - состав [1]

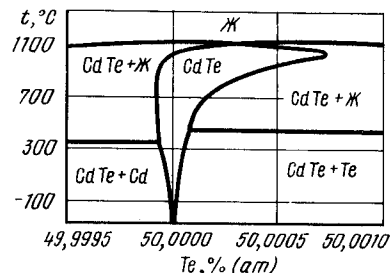


Рис. 179. Участок проекции линий максимальной растворимости системы Cd - Te на плоскость температура - состав вблизи соединения CdTe [1]

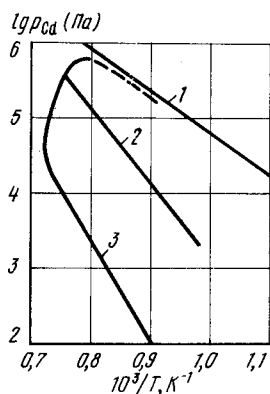


Рис. 180. Зависимость парциального давления Cd от температуры над CdTe, равновесным с насыщенной Cd и Te жидкостью [1, 3]:
1 - давление Cd над чистым Cd; 2 - давление Cd над конгруэнтно испаряющимся CdTe; 3 - давление Cd в трехфазном равновесии CdTe ⇌ Ж ⇌ Γ

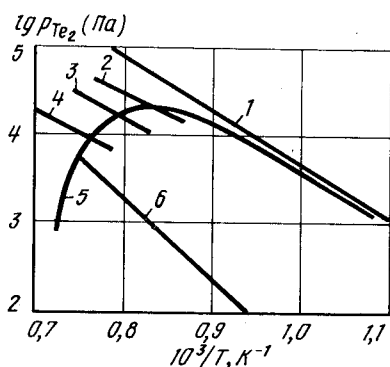


Рис. 181. Зависимость парциального давления Te₂ от температуры над CdTe, равновесным с насыщенной Cd и Te жидкостью [4]:
1 - давление Te₂ над чистым Te; 2 - давление Te₂ над сплавом с 65 % (ат.) Te; 3 - давление Te₂ над сплавом с 60 % (ат.) Te; 4 - давление Te₂ над сплавом с 55 % (ат.) Te; 5 - давление Te₂ в трехфазном равновесии CdTe ⇌ Ж ⇌ Γ; 6 - давление Te₂ над конгруэнтно испаряющимся CdTe

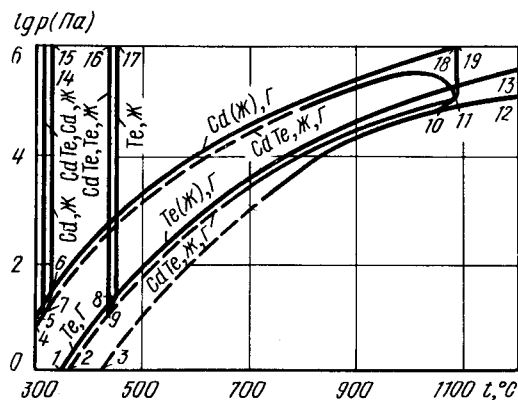


Рис. 182. p - T-диаграмма состояния системы Cd - Te

лимацию и кипение чистого Cd, кривая 6 - 15 - его плавление. Аналогично этому кривые 1 - 8 и 8 - 13 - сублимацию Te, кривая 8 - 17 - плавление Te.

Точка 7 (температура CdTe ⇌ Cd ⇌ Ж, давление ~ 20 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия CdTe ⇌ Cd ⇌ Ж ⇌ Γ. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 7 - 4 (CdTe ⇌ Te ⇌ Γ), 7 - 14 (CdTe ⇌ Te ⇌ Ж), 7 - 6 (Cd ⇌ Ж ⇌ Γ) и 7 - 11 (CdTe ⇌ Ж ⇌ Γ). Из-за вырожденности эвтектики Cd ⇌ Ж ⇌ CdTe кривые 7 - 4 и 7 - 14 практически сливаются с кривыми 6 - 5 и 6 - 15 чистого кадмия, кривая 7 - 6 вырождается в точку. Равновесный газ над смесью CdTe с насыщенной Cd жидкостью состоит в основном из паров кадмия, поэтому положение кривой 7 - 11 определяется верхней ветвью кривой 3 рис. 180. Кривая 6 - 11 имеет максимум давления при температуре ~ 1040 °C и заканчивается в точке 11 равновесия жидкости и газа с конгруэнтно плавящимся CdTe. Кривая 11 - 19 представляет конгруэнтное плавление CdTe.

Точка 9 (температура 450 °C, давление ~ 10 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия CdTe ⇌ Te ⇌ Ж ⇌ Γ. Из нее выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 9 - 16 (CdTe ⇌ Te ⇌ Ж), 9 - 2 (CdTe ⇌ Te ⇌ Γ), 9 - 8 (Te ⇌ Ж ⇌ Γ) и 9 - 11 (CdTe ⇌ Ж ⇌ Γ). Кривые 9 - 16 и 9 - 2 расположены вблизи кривых 8 - 17 и 8 - 1 чистого теллура, кривая 9 - 8 практически вырождена в точку. Равновесный газ над смесями с насыщенной теллуrom жидкостью состоит в основном из молекул Te₂, поэтому положение кривой 9 - 11 определяется верхней ветвью кривой 5 рис. 181.

Так как CdTe испаряется конгруэнтно, то он имеет собственную кривую 3 - 10 - 12 на p - T-диаграмме. Участок этой кривой 3 - 10 соответствует конгруэнтной сублимации, а 11 - 12 - конгруэнтному кипению CdTe. При температуре выше 700 °C кривая 3 - 11 представляет сумму парциальных давлений Cd и Te₂ над конгруэнтно испаряющимся CdTe (кривая 2 рис. 180 и кривая 6 рис. 181).

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы показаны на рис. 183.

Изобара p = 2 · 10⁵ Па пересекает на p - T-диаграмме кривые трехфазных равновесий 7 - 14, 9 - 16 и дважды кривую 7 - 11. Поэтому на изобарном сечении рис. 183, а четыре горизонтали безвариантных реакций. Положение горизонталей вырожденных эвтектик осталось без изменения по отношению к рис. 178, так как отображает равновесие только конденсированных фаз. При температуре 900 °C (низкотемпе-

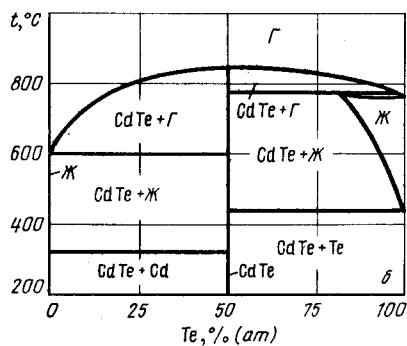
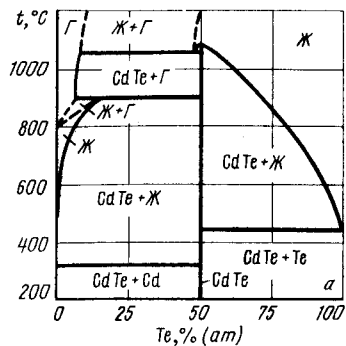


Рис. 183. Изобарные сечения $p - T$ -диаграммы состояния системы Cd - Te при давлениях $2 \cdot 10^5$ Па (а) и 10^4 Па (б)

ратурная точка пересечения изобары $p = 2 \cdot 10^5$ Па с кривой 7 - 11 на $p - T$ -диаграмме) в равновесии с CdTe находятся газ и жидкость, содержащая ~ 15 % (ат.) Te. При температуре, близкой к плавлению (высокотемпературная точка пересечения изобары $p = 2 \cdot 10^5$ Па с кривой 7 - 11 на $p - T$ -диаграмме), в равновесии с CdTe находятся газ и жидкость, по составу близкая к CdTe. Растворимость газа в жидкости по мере дальнейшего повышения температуры можно оценить по точкам пересечения изобары $2 \cdot 10^5$ Па с продолжением кривых 2 - 4 на рис. 181. На диаграмме рис. 183, а CdTe плавится конгруэнтно (изобара $p = 2 \cdot 10^5$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме кривую 11 - 19).

На изобарном сечении рис. 183, б также четыре горизонтали безвариантных реакций, так как изобара $p = 10^4$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 7 - 14, 9 - 16, 7 - 11 и 9 - 11. Эвтектические реакции $Cd \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons CdTe$ и $Te \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons CdTe$ остались без изменения по сравнению с рис. 178 и 183, а. При температуре $600^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 7 - 11 на $p - T$ -диаграмме) в равновесии с CdTe находятся газ и жидкость, состоящие практически из чистого кадмия. При температуре $780^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 9 - 11 на $p - T$ -диаграмме) жидкость, содержащая ~ 80 % (ат.) Te,

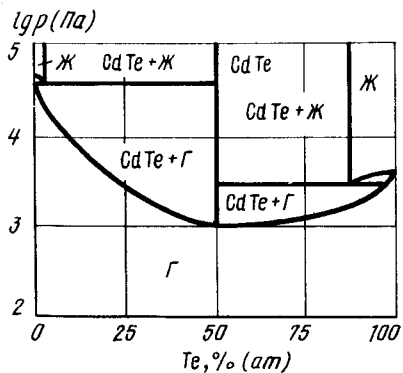


Рис. 184. Изотермическое сечение $p - T$ -диаграммы состояния системы Cd - Te при температуре $700^\circ C$

разлагается на CdTe и газ. Конгруэнтное испарение CdTe происходит при температуре $830^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 3 - 10 на $p - T$ -диаграмме).

Изотермическое сечение диаграммы состояния при температуре $700^\circ C$ показано на рис. 184. Изотерма $t = 700^\circ C$ пересекает на $p - T$ -диаграмме кривые трехфазных равновесий 7 - 11 и 9 - 11. Первой точке пересечения при давлении $4 \cdot 10^4$ Па на рис. 184 соответствует горизонталь безвариантной реакции разложения жидкости, содержащей ~ 2 % (ат.) Te на CdTe и газ. Второй точке пересечения при давлении $3 \cdot 10^3$ Па соответствует горизонталь разложения жидкости, содержащей 87 % (ат.) Te на CdTe и газ. Конгруэнтное испарение CdTe происходит при давлении ~ 10^3 Па (точка пересечения изотермы $t = 700^\circ C$ с кривой 3 - 10 на $p - T$ -диаграмме).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. - М.: Наука, 1975. - 220 с.
2. Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. - М.: Наука, 1978. - 110 с.
3. Brebrick R.F., Strauss A.J. // J. Phys. Chem. Solid. 1964. V. 25. P. 1441.
4. Brebrick R.F. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. P. 2014 - 2020.

КАДМИЙ - ЦИНК

Кадмий не образует с цинком химических соединений. Обзор многочисленных работ по исследованию растворимости этих элементов друг в друге в твердом и жидком состояниях, о температуре и составе эвтектики приведен в справочниках [1 - 3]. Проекция линий максимальной растворимости системы кадмий - цинк на плоскость температура - состав показана на рис. 185.

Равновесный газ над сплавами этой системы состоит из атомов кадмия и цинка. Подробный обзор состава и давления газа дан в справочнике [3]. При относительно низких температурах в равновесии с жидкими сплавами находится газ, содержащий в основном атомы кадмия. По мере повышения температуры составы газа и жидкости выравниваются [3].

В работе [4] с использованием экспериментальных и расчетных данных построена трехмерная $p - T$ -диаграмма состояния системы кадмий - цинк и дан ряд ее изотермических сечений. Работа [4], а также последующие исследования равновесий с участием газовой фазы [3] позволяют предложить $p - T$ -диаграмму этой системы (рис. 186).

На $p - T$ -диаграмме состояния кривые 6 - 7 - 11 и 1 - 2 - 3 соответствуют равновесию пара над чистыми твердыми и жидкими кадмием и цинком [5, 6], а кривые 7 - 9 и 2 - 10 - плавлению этих металлов. В точке 5 (температура $266^\circ C$, давление ~ 1,3 Па) осуществляется четырехфазное равновесие $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 5 - 8 равновесия конденсированных фаз практически вертикальна. Кривые 5 - 4 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Г$), 5 - 7 ($\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$) и 5 - 2 ($\beta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$) построены по данным [4]. Последняя кривая имеет максимум в области температур $380 - 390^\circ C$ и давления ~ 40 Па.

Характерное изобарное сечение диаграммы состояния системы кадмий - цинк показано на рис. 187.

Изобара $p = 10$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме кривые 6 - 7 и 1 - 2 сублима-

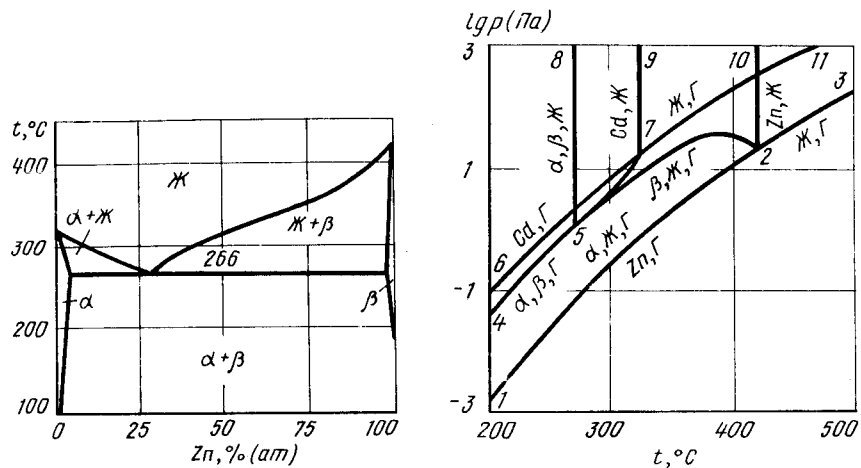


Рис. 185. Проекция линий максимальной растворимости системы Cd - Zn на плоскость температура - состав [3]

Рис. 186. p - T-диаграмма состояния системы Cd - Zn

ции кадмия и цинка, кривые трехфазных равновесий 5 - 8, 5 - 7 и 5 - 2. Поэтому на изобарном сечении рис. 187 три горизонтали безвариантных равновесий.

При температуре 260 °C (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 5 - 8 на $p - T$ -диаграмме) на рис. 187 нанесена горизонталь эвтектической реакции $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons Ж$. Этот участок диаграммы на рис. 185 и 187 одинаков, так как давление 10 Па выше равновесного давления газа над всеми конденсированными фазами. При температуре 308 °C сублимирует кадмий, а при 315 °C (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 5 - 7 на $p - T$ -диаграмме) α -твердый раствор цинка в кадмии разлагается на жидкость, содержащую 5 % Zn (ат.) и газ, состоящий практически из чистого кадмия.

При температуре 330 °C (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 5 - 2 на $p - T$ -диаграмме) жидкость с 60 % Zn (ат.) разлагается с выделением β -твердого раствора и газа. Кадмий сублимирует при температуре 390 °C.

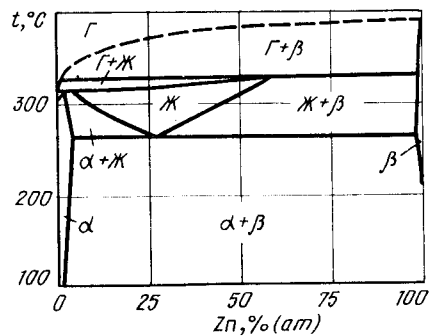


Рис. 187. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Cd - Zn при давлении 10 Па

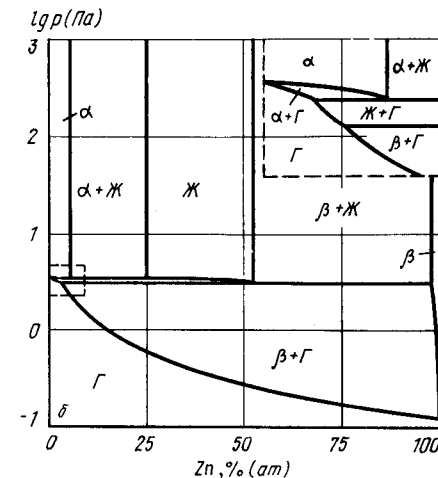
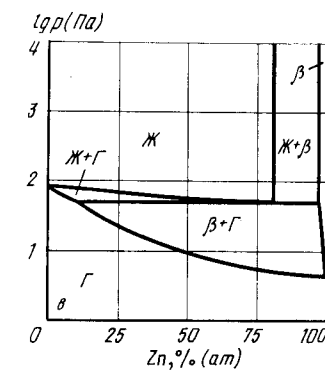
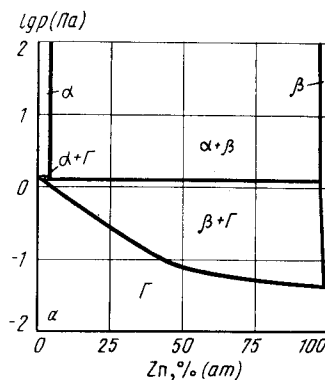
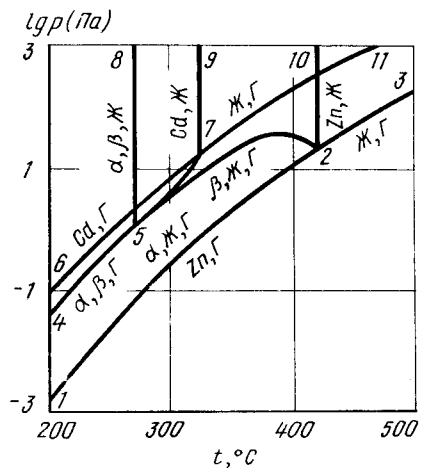


Рис. 188. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Cd - Zn при температурах 265 °C (а), 295 °C (б) и 370 °C (в) [4]

Три из приведенных в работе [4] изотермических сечения показаны на рис. 188. Изотерма $t = 265$ °C пересекает на $p - T$ -диаграмме одну кривую 4 - 5 четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$; изотерма $t = 295$ °C - две кривые 5 - 7 и 5 - 2 трехфазных равновесий $\alpha \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$; изотерма $t = 370$ °C - одну кривую 5 - 7 трехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$. В соответствии с этим на изотермических сечениях рис. 188, а и в по одной, а на изотермическом сечении рис. 188, б - две горизонтали безвариантных равновесий. При температуре выше точки плавления цинка (419,5 °C) на изотермических сечениях будут расположены только кривые равновесия жидкости и газа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1: Справочник / Пер. с англ. под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. - М.: Металлургиздат, 1962. - 608 с.
2. Эллиот В.П. Структуры двойных сплавов. М. 1: Справочник / Пер. с англ. под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. - М.: Металлургия, 1970. - 455 с.
3. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 4: Справочник. - М.: Наука, 1979. - 576 с.
4. Guy A.G., Morozumi S. // Metal Treatment and Drop Forging. 1959. V. 26. P. 21 - 26.
5. Ching Hua Su, Tse Tung, Mubarak A., Brebrick R.F. // High Temp. Sci. 1984. V. 18. P. 197 - 212.
6. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 - 313.

КАДМИЙ – ЦИРКОНИЙ

В системе кадмий – цирконий образуются пять соединений, данные о кристаллической структуре которых приведены в табл. 14 [1].

Прилегающий к цирконию участок проекции линий максимальной растворимости в α - и β -цирконии (рис. 190) на плоскость температура – состав показан на рис. 189. Схему проекции во всем интервале концентрации компонентов можно найти в справочниках [1, 2].

Таблица 14. Кристаллическая структура соединений системы кадмий – цирконий

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
Cd ₂ Zr	Тетрагон.	0,44151	–	0,43073
Cd ₂ Zr	Кубич.	0,43768	–	–
CdZr	Тетрагон.	0,314	–	0,875
Cd ₂ Zr ₃	Орторомб.	0,786	0,652	0,530
CdZr ₂	Тетрагон.	0,315	–	1,337

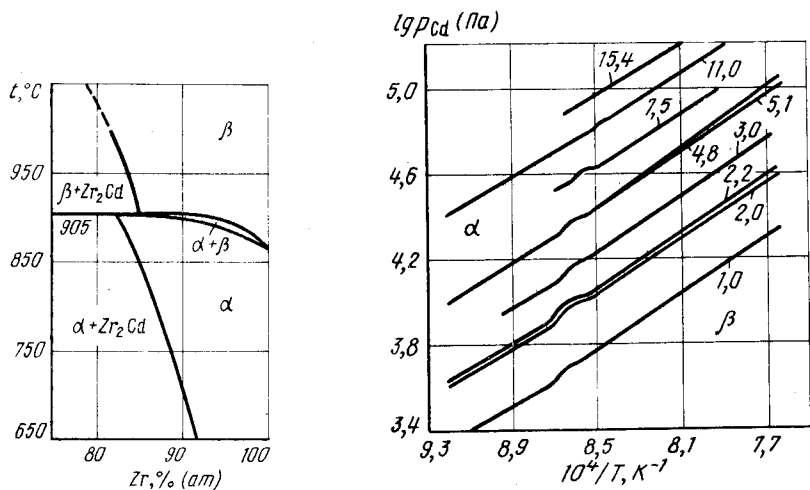


Рис. 189. Участок проекции линий максимальной растворимости системы Cd – Zr на плоскость температура – состав [1]

Рис. 190. Изоконцентраты растворимости кадмия в α - и β -цирконии [цифры у кривых соответствуют содержанию в сплавах кадмия в % (ат.)] [3]

Газовая фаза над сплавами кадмия с цирконием состоит в основном из атомов кадмия. Даже над относительно разбавленными растворами кадмия в α - и β -цирконии парциальное давление кадмия намного больше парциального давления циркония.

На изоконцентратах растворимости кадмия в α - и β -цирконии (рис. 190) левые части кривых относятся к α -цирконию, а правые – к β -цирконию [3]. Между ними находится узкая ($\alpha + \beta$)-двухфазная область, границы которой и определяют положение этой области на рис. 189.

Участок p – T -диаграммы состояния системы кадмий – цирконий представлен на рис. 191. Линия 1 – 6 соответствует $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращению чистого циркония. Точка 4 (температура 905 °С, давление $\sim 1,2 \cdot 10^5$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \text{Zr}_2\text{Cd} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Вертикальная линия 4 – 7 относится к равновесию конденсированных фаз $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \text{Zr}_2\text{Cd}$. Кривая 4 – 2 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ построена по экспериментальным данным [3]. О кривой 4 – 5 равновесия $\beta \rightleftharpoons \text{Zr}_2\text{Cd} \rightleftharpoons \Gamma$ известно [3], что она проходит через точку с координатами $t = 1070$ °С, $p \sim 2 \cdot 10^5$ Па. Кривая 4 – 3 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \text{Zr}_2\text{Cd} \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена ориентировочно с учетом положения кривой 4 – 5.

Характерные изобарное и изотермическое сечения прилегающего к цирконию участка диаграммы приведены на рис. 192 и 193.

На изобарном сечении при давлении $4 \cdot 10^4$ Па (см. рис. 192) две горизонталы безвариантных реакций. При температуре 900 °С (точка пересечения изобары $p = 4 \cdot 10^4$ Па с кривой 2 – 4 на p – T -диаграмме) α -твердый раствор, содержащий ~ 11 % Cd (ат.), разлагается на Zr_2Cd и β -твердый раствор с 8 % Cd (ат.). При более высоких температурах в равновесии с паром кадмия находится β -твердый раствор, содержание кадмия в котором определяется точками пересечения изобары $p = 4 \cdot 10^4$ Па с правыми ветвями изоконцентрат рис. 190. При более низких температурах вплоть до ~ 760 °С в равновесии с паром кадмия находится α -твердый раствор, предельная растворимость кадмия в котором представляет собой геометрическое место точек пересечения изобары $p = 4 \cdot 10^4$ Па с левыми ветвями изоконцентрат рис. 190. При температуре ~ 760 °С в равновесии с газом и Zr_2Cd находится α -твердый раствор, содержащий ~ 12 % Cd (ат.).

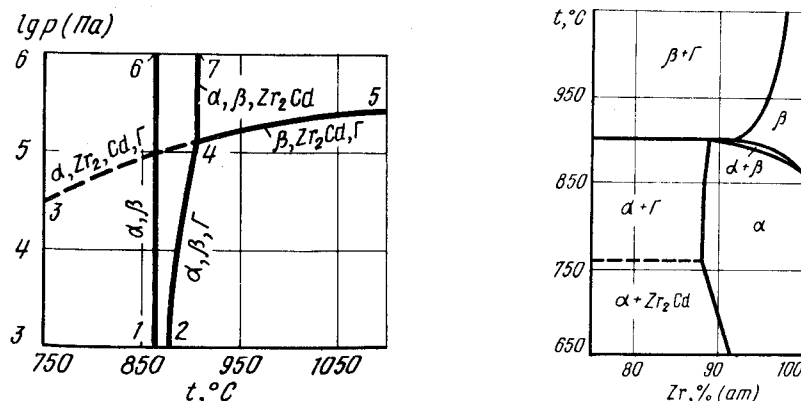


Рис. 191. Участок p – T -диаграммы состояния системы Cd – Zr

Рис. 192. Участок изобарного сечения диаграммы состояния системы Cd – Zr при давлении $4 \cdot 10^4$ Па

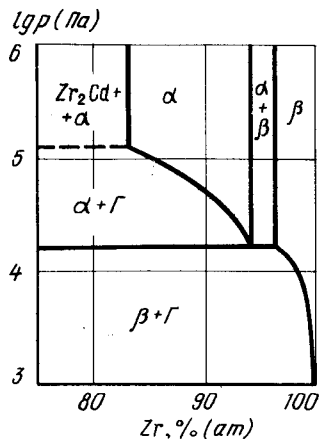


Рис. 193. Участок изотермического сечения диаграммы состояния системы Cd – Zr при температуре 890 °С

Изотерма $t = 890 \text{ }^\circ\text{C}$ пересекает на p – T -диаграмме две кривые трехфазных равновесий. Поэтому на изотермическом сечении рис. 193 две горизонтали безвариантных равновесий. При давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 890 \text{ }^\circ\text{C}$ с кривой 4 – 3 на p – T -диаграмме, на рис. 193 нанесена горизонталь равновесия Zr_2Cd с паром кадмия и α -твердым раствором с 17% Cd (ат.). По мере снижения давления растворимость кадмия в α -твердом растворе уменьшается и определяется точками пересечения изотермы $t = 890 \text{ }^\circ\text{C}$ с левыми ветвями изоконцентрат рис. 190. При давлении $3 \cdot 10^4 \text{ Па}$ (точка пересечения изотермы $t = 890 \text{ }^\circ\text{C}$ с кривой 4 – 2 на p – T -диаграмме) в равновесии с паром кадмия находятся α -твердый раствор с 6% Cd (ат.) и β -твердый раствор с 4% Cd (ат.). При уменьшении давления растворимость кадмия в β -твердом растворе снижается и задается точками пересечения изотермы $t = 890 \text{ }^\circ\text{C}$ с правыми ветвями изоконцентрат рис. 190.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вол А.Е., Казан И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 4: Справочник. – М.: Наука, 1979. – 576 с.
2. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов: Справочник. Пер. с англ. под ред. И.И. Новикова и И.Л.Розельберга. – М.: Metallurgia, 1973. – 760 с.
3. Frye J.H., Betterton J.O., Easton D.S. // Acta Metallurgica. 1972. V. 20. P. 1183 – 1187.

ЦЕРИЙ – ВОДОРОД

В системе церий – водород, кроме растворов водорода в γ -, δ - и жидком церию образуется один гидрид, состав которого изменяется в зависимости от температуры и давления водорода от $\text{CeH}_{1,8}$ до $\text{CeH}_{3,15}$ [1]. Этот гидрид имеет г.ц.к. решетку типа флюорита с параметром $a = 0,5539 + 0,5575 \text{ нм}$ [2].

Изотермы растворимости водорода в церию, измеренные в нескольких работах [3 – 6], удовлетворительно согласуются друг с другом. Изотермы растворимости

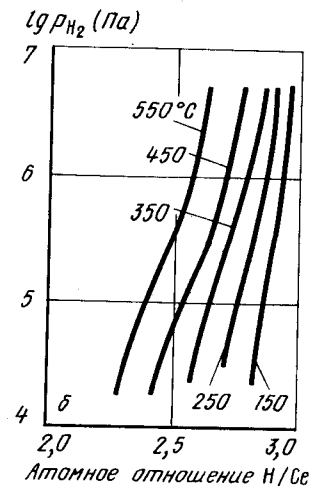
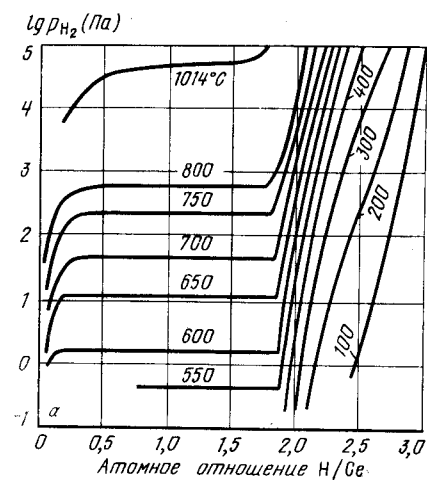


Рис. 194. Изотермы растворимости водорода в сплавах Ce – CeH_3 при давлении до 10^5 Па

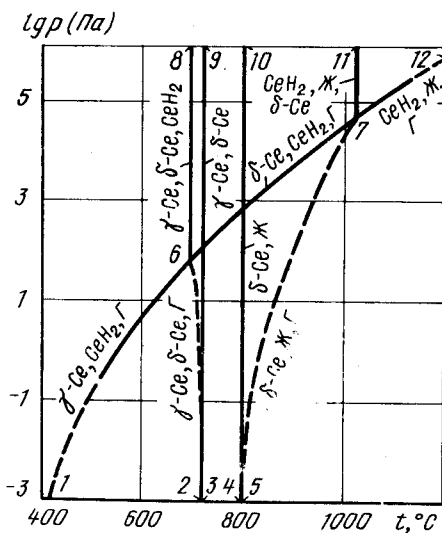
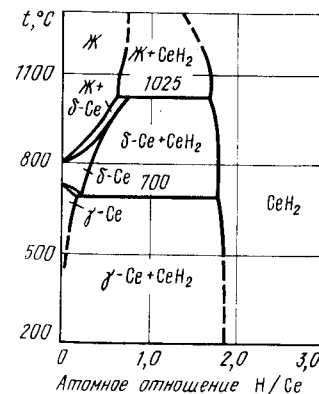


Рис. 195. Проекция линий максимальной растворимости системы Ce – H на плоскость температура – состав

Рис. 196. p – T -диаграмма состояния системы Ce – H

водорода при давлении до 10^5 Па показаны на рис. 194, а [4, 5, 6], а в интервале $10^4 - 5 \cdot 10^6$ Па – на рис. 194, б [5]. Горизонтальные участки на изотермах рис. 194, а определяют границы двухфазной области $\text{Ce} + \text{CeH}_2$. Зависимость давления водорода над двухфазными сплавами $\delta\text{-Ce} + \text{CeH}_2$ от температуры, по данным работы [7], имеет вид

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = -10734/T + 12,948 \quad (820 - 1150 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Увеличение давления до $5 \cdot 10^6$ Па не приводит к отличию от других систем (например, водород – самарий) к появлению двухфазных областей $\text{CeH}_2 + \text{CeH}_3$.

Аллотропическое $\delta \rightleftharpoons \gamma$ -превращение чистого церия происходит при температуре $726 \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C}$. Растворение водорода приводит к снижению этой температуры вплоть до эвтектоидной ($700 \text{ } ^\circ\text{C}$) [5].

Длительное время предполагалось [1], что при высоких температурах твердые растворы водорода на основе $\delta\text{-Ce}$ и CeH_2 образуют непрерывные твердые растворы. Однако в последних работах [6, 7] установлено, что непрерывной растворимости нет и твердый раствор состава $\delta\text{-CeH}_{0,75}$ при температуре $1025 \text{ } ^\circ\text{C}$ по перитектической реакции разлагается на жидкость и CeH_2 . С учетом последнего факта проекция линий максимальной растворимости системы $\text{Ce} - \text{H}$ на плоскость температура – состав имеет вид, представленный на рис. 195.

$p - T$ -диаграмма состояния системы $\text{Ce} - \text{H}$ показана на рис. 196. Давление пара над чистым Ce на много порядков ниже равновесного давления водорода над сплавами, поэтому при построении линий равновесия с участием газовой фазы парциальное давление водорода приравнивалось общему давлению.

Вертикальные линии 3 – 9 и 4 – 10 на $p - T$ -диаграмме обозначают $\gamma \rightleftharpoons \delta$ -превращение чистого Ce и его плавление.

Точка б (температура $700 \text{ } ^\circ\text{C}$, давление ~ 60 Па) соответствует положению четырехфазного равновесия $\gamma\text{-Ce} \rightleftharpoons \delta\text{-Ce} \rightleftharpoons \text{CeH}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Линия б – 8 равновесия конденсированных фаз $\gamma\text{-Ce} \rightleftharpoons \delta\text{-Ce} \rightleftharpoons \text{CeH}_2$ вертикальна; кривая б – 1 равновесия $\gamma\text{-Ce} \rightleftharpoons \text{CeH}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$ нанесена по экспериментальным данным [4, 5]; кривая б – 7 равновесия $\delta\text{-Ce} \rightleftharpoons \text{CeH}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$ – по экспериментальным данным [6, 7]. Показанная условно кривая б – 2 равновесия $\gamma\text{-Ce} \rightleftharpoons \delta\text{-Ce} \rightleftharpoons \text{Г}$ заканчивается при низком давлении в точке $\psi \rightleftharpoons \delta$ -перехода чистого Ce .

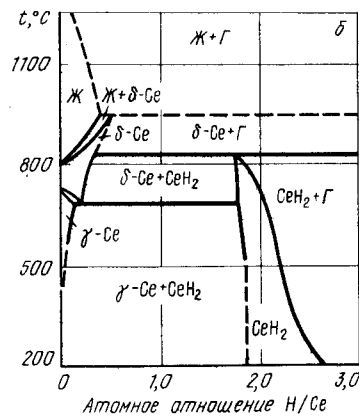
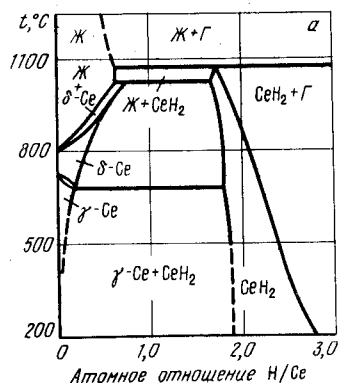


Рис. 197. Изобарные сечения диаграммы состояния системы $\text{Ce} - \text{H}$ при давлении 10^5 Па (а) и 10^3 Па (б)

В точке 7 (температура $1025 \text{ } ^\circ\text{C}$, давление $4,7 \cdot 10^4$ Па) имеет место четырехфазное равновесие $\delta\text{-Ce} \rightleftharpoons \text{CeH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Кроме кривой 7 – 6, из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий: 7 – 11 ($\delta\text{-Ce} \rightleftharpoons \text{CeH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$), 7 – 12 ($\text{CeH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$) и 7 – 5 ($\delta\text{-Ce} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$). Последняя кривая заканчивается при низком давлении в точке плавления чистого Ce .

Изобарные сечения диаграммы состояния системы $\text{Ce} - \text{H}$ при давлении 10^5 и 10^3 Па показаны на рис. 197.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме три линии трехфазного равновесия: б – 8, 7 – 11 и 7 – 12. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 197, а три горизонтали безвариантных реакций. Две из них (эвтектоидная и перитектическая) остались без изменения по сравнению с рис. 195, так как в них принимают участие только конденсированные фазы. При температуре $1070 \text{ } ^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 7 – 12 на $p - T$ -диаграмме) CeH_2 разлагается на жидкость и газ. В трехфазном равновесии дигидрид церия имеет состав $\text{CeH}_{1,7}$, а жидкий раствор $\text{CeH}_{0,3}$. С понижением температуры предельная растворимость водорода в CeH_2 увеличивается и определяется точками пересечения изобары $p = 10^5$ Па с изотермами рис. 194, а и б.

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме также три кривые трехфазных равновесий: б – 8, б – 7 и 5 – 7. Из трех горизонталей безвариантных реакций изобарного сечения рис. 197, б эвтектическая реакция осталась без изменений. При температуре $830 \text{ } ^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой б – 7 на $p - T$ -диаграмме) CeH_2 разлагается на твердый раствор водорода в $\delta\text{-Ce}$ и газ. При более низких температурах предельная растворимость водорода в CeH_2 определяется точками пересечения изобары $p = 10^3$ Па с изотермами рис. 194. При температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 5 – 7 на $p - T$ -диаграмме, твердый раствор водорода в $\delta\text{-Ce}$ разлагается на жидкость и газ.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{Ce} - \text{H}$ при температуре $600 \text{ } ^\circ\text{C}$ представлено на рис. 198. На этом сечении одна горизонталь безвариантной реакции, так как изотерма $t = 600 \text{ } ^\circ\text{C}$ пересекает на $p - T$ -диаграмме только

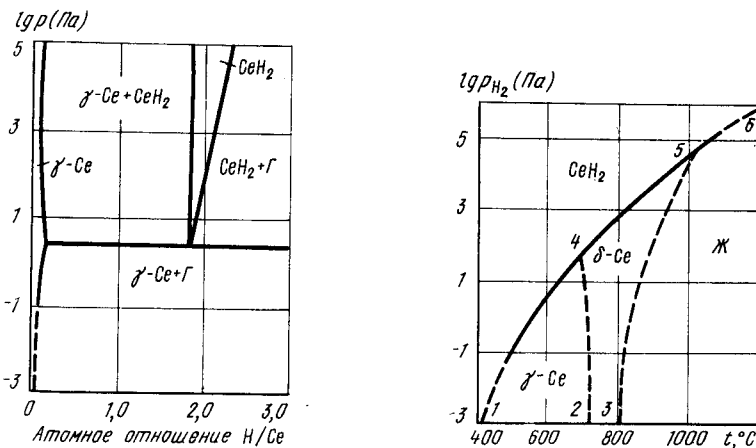


Рис. 198. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{Ce} - \text{H}$ при температуре $600 \text{ } ^\circ\text{C}$

Рис. 199. $p_{\text{H}_2} - T$ -диаграмма состояния системы $\text{Ce} - \text{H}$ ($p_{\text{общ}} \geq 10^6$ Па)

одну кривую трехфазного равновесия. При давлении 2 Па дигидрид церия состава $CeH_{1,87}$ разлагается на δ -твердый раствор состава $CeH_{0,1}$ и газ. При более низких и более высоких давлениях предельная растворимость водорода в δ -Ce и CeH_2 определяется соответственно левой и правой ветвями изотермы $t = 600^\circ C$ (рис. 194).

На p_H - T-диаграмме состояния системы Ce - H (рис. 199) выше кривых 1 - 4, 4 - 5 и 5 - 6 находится область существования CeH_2 . Область жидких растворов ограничена кривыми 5 - 6 и 5 - 3, а области твердых растворов водорода в δ - и γ -Ce - кривыми 3 - 5, 5 - 4, 4 - 2 и 4 - 2, 4 - 1 соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. - М.: Metallurgia, 1975. - 295 с.
2. Mulford R.N.R., Hollay C.E. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 1222 - 1228.
3. Streck R., Dialer K. // Z. anorg. allg. Chem. 1960. Bd 306. S. 141 - 149.
4. Korst W.L., Warf J.C. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 10. P. 1722 - 1725.
5. Ohki C., Tada M., Huang Y.C. // J. Less-Common Metals. 1984. V. 103. P. 103 - 110.
6. Tellefsen M., Kaldis E., Jilek E. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 110. P. 107 - 117.
7. Tellefsen M., Bischof R., Kaldis E. // Thermochim. Acta. 1985. V. 85. P. 127 - 132.

ЦЕРИЙ - КИСЛОРОД

Церий образует с кислородом несколько модификаций оксидов с условной формулой Ce_2O_3 и диоксид CeO_2 . Сведения о кристаллической структуре оксидов церия приведены в табл. 15.

Характер испарения оксидов церия сложен. Равновесный газ над насыщенными кислородом растворами церия и их смесями с Ce_2O_3 состоит в основном из Ce (г) и CeO (г); над оксидами Ce_2O_3 - из CeO (г) и CeO_2 (г); над CeO_2 - из CeO_2 (г) и около 3 % CeO (г). Давление кислорода во всех случаях составляет малую часть общего давления [4 - 6].

Давление пара над Ce_2O_3 составляет [4]:

$$\lg p_{CeO_2} (\text{Па}) = 9,36 - 20790/T \quad (1280 - 2050^\circ C),$$

$$\lg p_{CeO} (\text{Па}) = 15,93 - 34720/T \quad (1280 - 2050^\circ C),$$

Таблица 15. Кристаллическая структура оксидов церия [1 - 3]

Фаза	Сингония	Параметры решетки, нм	
		a	c
θ - Ce_2O_3 (A)	Гексагон.	0,3889	0,6054
σ - Ce_2O_3 (C)	Кубич.	1,1126-1,1109	-
δ - Ce_2O_3	Ромбоэдр.	0,3921-0,3912	0,9637-0,9657
γ - Ce_2O_3	"	0,3910	0,9502
β - Ce_2O_3	"	0,3900-0,3890	0,9537-0,9536
CeO_2	Кубич.	0,5409	-

а над $Ce_2O_3 + Ce$ (ж) [4]:

$$\lg p_{CeO} (\text{Па}) = 7,787 - 6980/T - 1,440 \cdot 10^7/T^2,$$

$$\lg p_{Ce} (\text{Па}) = 7,831 - 11680/T - 8,300 \cdot 10^6/T^2.$$

Равновесное давление кислорода исследовано наиболее подробно в области сплавов $CeO_{1,5} - CeO_2$ [7 - 14]. Изотермы растворимости кислорода в этих сплавах при температурах 636 - 1330 $^\circ C$ показаны на рис. 200, а, б [7, 14]. На этих же рисунках пунктирными линиями обозначены границы одно- и двухфазных областей. Путем введения поправок на криволинейных участках изотерм рис. 200, а выделены горизонтальные участки, позволившие обозначить границы существования двухфазных областей ($\gamma + \alpha$) и ($\sigma + \gamma$). Итоговая проекция линий максимальной растворимости системы церий - кислород на плоскость температура - состав, учитывающая в основном экспериментальные данные работ [7, 14], показана на рис. 201. Фаза σ образуется по эвтектоидной реакции при температуре $\sim 600^\circ C$, фазы γ и ξ разлагаются по перитектоидным реакциям при температурах ~ 1000 и $\sim 600^\circ C$. Вероятно, по перитектоидной реакции разлагается и δ -фаза при температуре $600^\circ C$. Эта фаза отделена от α' -фазы узкой двухфазной ($\delta + \alpha'$)-областью. Критическая температура расщепления α -фазы составляет $685^\circ C$, а температура монотектоидной реакции $\alpha \rightleftharpoons \alpha' \rightleftharpoons \delta$ равна $\sim 400^\circ C$.

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию равновесия в системе Ce - O, в том числе и в газовой фазе, построение p - T-диаграммы не пред-

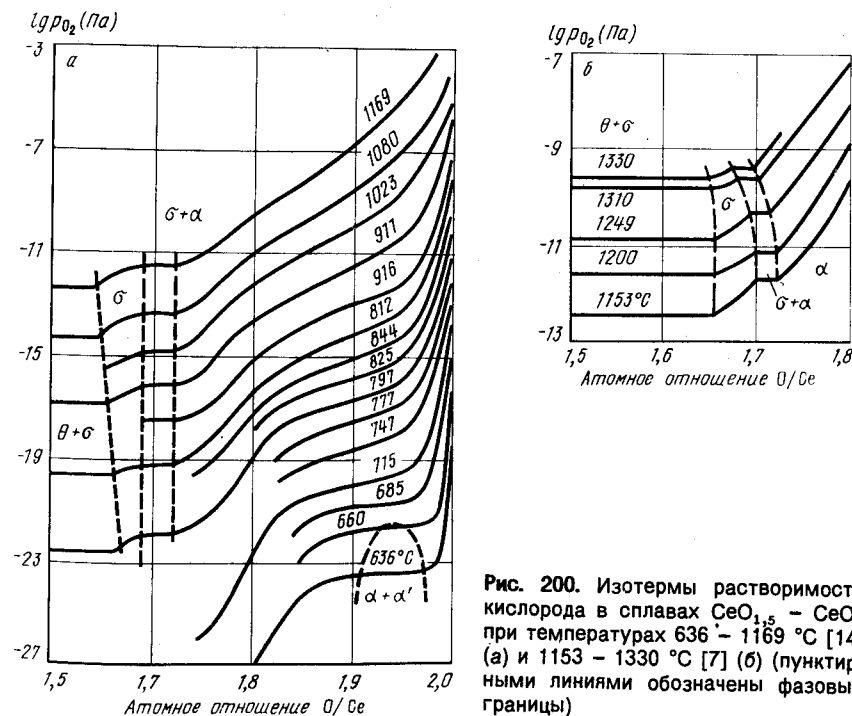


Рис. 200. Изотермы растворимости кислорода в сплавах $CeO_{1,5} - CeO_2$ при температурах 636 - 1169 $^\circ C$ [14] (а) и 1153 - 1330 $^\circ C$ [7] (б) (пунктирными линиями обозначены фазовые границы)

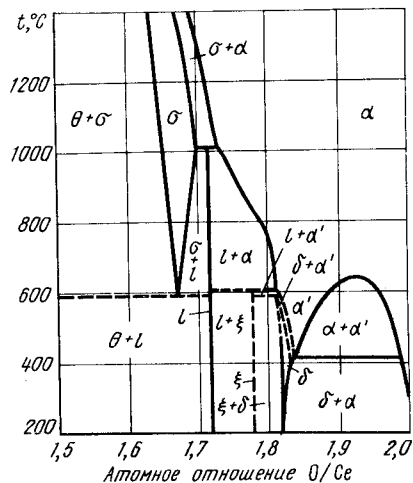
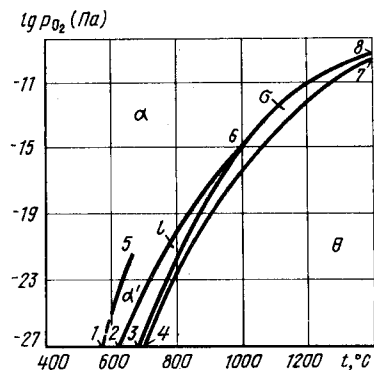


Рис. 201. Проекция линий максимальной растворимости системы Се - О на плоскость температура - состав [7, 14]

Рис. 202. p_{O_2} - T-диаграмма состояния системы Се - О ($p_{общ} \geq 10^{-11}$ Па)



ставляется возможным из-за отсутствия данных по составу равновесного газа над сплавами $CeO_{1,5}$ - $CeO_{2,0}$. Но имеющиеся данные позволяют предложить p_{O_2} - T-диаграмму состояния в интервале температур 400 - 1400 °С, давлениях кислорода 10^{-27} - 10^{-9} Па (рис. 202). Эта диаграмма действительна при общем давлении, превосходящем максимальное общее равновесное давление над сплавами $CeO_{1,5}$ - CeO_2 при температуре 1400 °С (общее давление состоит в основном из молекул CeO и CeO_2).

На рис. 202 кривая 1 - 5 представляет расслоение α -фазы. Правее этой кривой существует α' -фаза, левее α -фаза. Выше точки 5 различие между фазами исчезает. При давлении ниже 10^{-27} Па и температуре ~ 400 °С кривая 1 - 5 сливается с продолжением кривой 2 - 6. Область существования γ -фазы заключена между кривыми 2 - 6 и 3 - 6, σ -фазы - между кривыми 3 - 6, 6 - 8 и 4 - 7. Ниже кривой 4 - 7 находится область θ -фазы. Кривые 7 - 4 и 6 - 3 при давлении ниже 10^{-27} Па сливаются при температуре ~ 600 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Wilbert Y., Oehlig J.J., Duquesnoy A. // Compt. rend. 1971. V. 273С. P. 550 - 553.
2. Brauer G., Gingerich K.A., Holtzschmidt U. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. V. 16. P. 77 - 82.
3. Brauer G., Gingerich K.A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. V. 16. P. 87 - 89.
4. Ackermann R.J., Rauh E.G. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. P. 609 - 611.
5. Piacente V., Bardi G., Malaspina L., Desideri A. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 31 - 36.
6. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. - М.: Наука, 1976. - 342 с.

7. Kitayama K., Nojiri K., Sugihara T., Katsura T. // J. Solid State Chem. 1985. V. 56. P. 1 - 11.
8. Bevan D.J.M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1955. V. 1. P. 49 - 52.
9. Кузнецов Ф.А., Белый В.И., Резухина Т.Н. // ДАН СССР. 1961. Т. 139. С. 1405 - 1409.
10. Campserveux J., Gerdanian P. // J. Chem. Thermodyn. 1974. V. 6. P. 795 - 802.
11. Panelner R.J., Blumenthal R.N., Garnier J.E. // J. Phys. Chem. Solid. 1975. V. 36. P. 1213 - 2121.
12. Iwasaki B., Katsura T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1971. V. 44. P. 1297 - 1305.
13. Sorensen O.T. // J. Solid State Chem. 1976. V. 18. P. 217 - 221.
14. Bevan D.J.M., Kordis J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 1509 - 1523.

КОБАЛЬТ - ВОДОРОД

Растворимость водорода в кобальте при давлении 10^5 Па по данным различных авторов сопоставлена в табл. 16 [1].

Таблица 16. Константы температурной зависимости $\lg S_H$ ($cm^3 H/100 g$) = $-A/T + B$ растворимости водорода в кобальте

Интервал температуры, °С	A	B	Источник
300-460	1120	1,730	[1]
400-1100	1110	1,400	[1]
1100-1400	1650	1,720	[1]
1592-1798	2890	2,700	[2]
1560-1700	2140	2,280	[3]
1492-1666	1665	2,010	[4]
1490-1700	1625	2,004	[5]
1600-1800	1180	1,822	[6]
1500-1800	1250	2,080	[7, 8]
1550-1750	1940	2,411	[9]
600-1000	1890	1,990	[10]
1090-1492	1670	1,990	[5]
1000-1100	2425	2,520	[11]
600-1200	1690	1,870	[12]
700-1225	1379	1,880	[13]
400-600	1066	0,630	[14]

При давлениях водорода выше $(1,5 - 2,0) 10^7$ Па наблюдаются положительные (при температурах ниже 800 °С) и отрицательные (при температурах выше 1200 °С) отклонения от закона Сиверца [1].

Изотермы растворимости водорода в кобальте при давлении до $1 \cdot 10^8$ Па показаны на рис. 203 [1].

Участок p - T-диаграммы состояния системы Со - Н представлен на рис. 204. Линии, относящиеся к равновесию чистого кобальта с паром, не показаны, так как они находятся при гораздо более низких давлениях, чем это обозначено на рис. 204. По этой же причине принято, что общее давление над насыщенными твердыми и

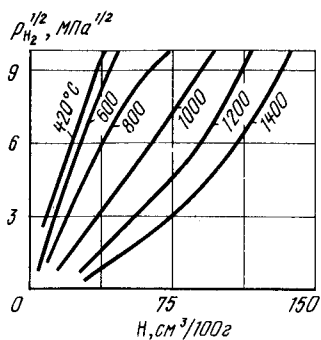


Рис. 203. Изотермы растворимости водорода в кобальте [1]

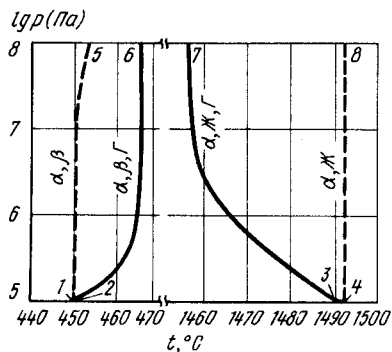


Рис. 204. p – T -диаграмма состояния системы $\text{Co} - \text{H}$

жидкими растворами равно парциальному давлению водорода. Кривые 1 – 5 и 4 – 8 обозначают полиморфное превращение и плавление чистого кобальта. Кривая 1 – 5 при высоких давлениях отклонена в сторону высоких температур ($dT/dp = 4 \cdot 10^{-8}$ град/Па) [15]. Кривые 2 – 7 и 3 – 7 обозначают трехфазные равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ и $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Эти кривые, построенные по экспериментальным данным [1, 16], соединяются с кривыми 1 – 5 и 4 – 8 при низких давлениях в тройных точках чистого кобальта.

На изобарном сечении диаграммы состояния при давлении 10^8 Па (рис. 205) [1] две горизонтали безвариантных равновесий, соответствующие точкам пересечения изобары $p = 10^8$ Па с кривыми 2 – 6 и 3 – 7 на p – T -диаграмме. При температуре 1450 °C жидкость, содержащая ~ 1,7 % Н (ат.), разлагается на твердый раствор водорода в β -Co и газ. При температуре 465 °C α -твердый раствор водорода в кобальте разлагается на β -твердый раствор, содержащий в два раза меньше водорода, и газ.

В работе [17] при давлении водорода $6,5 \cdot 10^9$ Па и температуре 225 °C получен

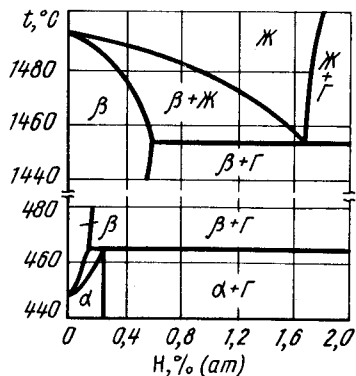


Рис. 205. Изобарное сечение диаграммы состояния системы $\text{Co} - \text{H}$ при давлении 10^8 Па [1]

твердый раствор водорода в α -Co состава $\text{CoH}_{0,51}$. В этой работе также установлено увеличение температуры $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения кобальта при растворении водорода. Однако это увеличение не столь значительно, как в работах [1, 16], и проявляется при гораздо более высоких давлениях.

Диаграмма рис. 204, если из нее исключить кривые 1 – 5 и 4 – 8 и по оси ординат общее давление заменить давлением водорода, может быть интерпретирована как p_{H_2} – T -диаграмма состояния. Тогда левее кривой 2 – 6 будет находиться область существования α -твердых растворов, между кривыми 2 – 6 и 3 – 7 – область существования β -твердых растворов, правее кривой 3 – 7 – область существования жидкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сердюк Н.П., Чуприна А.П. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 11. С. 2822 – 2826.
2. Weinstein J.F., Elliott J.F. // Trans. AIME. 1963. V. 227. P. 382 – 391.
3. Walley F.E., Penkle R.D. // Trans. AIME. 1965. V. 232. P. 1455 – 1460.
4. Schenk H., Lange K.W. // Ber. Bunsenge Gesellsch. Phys. Chem. 1966. Bd 70. S. 485 – 490.
5. Schenck H., Lange K.W. // Arch. Eisenhüttenw. 1966. Bd 37. S. 739 – 743.
6. Левин Е.С., Костина Т.К., Петрушевский М.С. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1973. № 1. С. 31 – 36.
7. Петрушевский М.С., Гельд П.В., Абрамычева Л.Е. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1977. № 10. С. 5 – 10.
8. Петрушевский М.С., Гельд П.В., Абрамычева Л.Е. // ДАН СССР. 1976. Т. 227. С. 337 – 339.
9. Banya S., Fuwa T., Ono K. // J. Iron and Steel Inst. Japan. 1967. V. 53. P. 101 – 107.
10. Sieverts A., Zapf G., Moris H. // Z. Phys. Chem. 1938. Bd A183. S. 19 – 25.
11. Маро-Ока А., Савада С., Мори Т. – В кн.: Взаимодействие металлов с газами. – М.: Наука, 1973. С. 159 – 164.
12. Галактионова Н.А. Водород в металлах. – М.: Металлургия, 1967. – 272 с.
13. Jones T.G., Pelke R.D. // Met. Trans. 1971. V. 2. P. 2655 – 2670.
14. Siegelin W., Lieser K.H. // Z. Electrochem. 1957. Bd 61. S. 359 – 365.
15. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1979. – 192 с.
16. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Журн. физ. химии. 1979. № 9. С. 2187 – 2192.
17. Белаш И.Т., Антонов В.Е., Понятовский Е.Г. // ДАН СССР. 1977. Т. 235. № 1. С. 128 – 132.

КОБАЛЬТ – КИСЛОРОД

В системе $\text{Co} - \text{O}$ существуют два стабильных оксида. Низший оксид кобальта (закись кобальта) CoO имеет г.ц.к. структуру типа NaCl с параметром решетки $a = 0,424 + 0,426$ нм [1]. Более богатый кислородом оксид кобальта (закись – окись кобальта) Co_3O_4 имеет структуру шпинели с параметром решетки $a = 0,809$ нм. Оксид кобальта Co_2O_3 (окись кобальта) является нестабильным соединением, по крайней мере, при давлении кислорода не выше атмосферного. Этот оксид имеет г.п.у. решетку с параметрами: $a = 0,464$ нм; $c = 0,575$ нм. Свойства Co_2O_3 и условия его существования не изучены. Считают, что этот оксид может существовать только в гидратированном виде.

Максимальная растворимость кислорода в твердом кобальте при различных температурах представлена ниже [2]:

Температура, °C	600	700	810	875	945	1000	1200
Растворимость кислорода, % (по массе)	0,006	0,009	0,016	0,010	0,007	0,008	0,013

Выше 875 °C температурная зависимость максимальной растворимости кислорода в кобальте может быть представлена зависимостью [3]

$$\lg c_{O, \max} [\% (\text{ат.})] = 0,02 - 1920/T \quad (875 - 1450 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

В работе [4] максимальная растворимость кислорода в твердом кобальте при эвтектической температуре 1450 °C определена равной 0,097 % (ат.). В самой эвтектике содержание кислорода равно 0,48 % (ат.).

В пределах соответствия закону Сиверта зависимость растворимости кислорода в жидком кобальте от температуры и давления выражается уравнением [5]

$$\lg c_O [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{O_2} - 2,87 + 3785/T \quad (1510 - 1700 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

а максимальная растворимость кислорода в жидком кобальте уравнениями:

$$\lg c_{O, \max} [\% (\text{ат.})] = 5,0 - 9470/T \quad (1510 - 1700 \text{ } ^\circ\text{C}) [5],$$

$$\lg c_{O, \max} [\% (\text{ат.})] = 4,208 - 9090/T \quad (1500 - 1670 \text{ } ^\circ\text{C}) [6].$$

Равновесная газовая фаза над сплавами системы кобальт – кислород содержит атомы кобальта, молекулы CoO и O₂ [7]. Соотношение этих компонентов в газе меняется в зависимости от состава от практически чистого кобальта над твердыми растворами кислорода в кобальте до практически чистого кислорода над оксидом Co₃O₄. Над оксидом CoO, находящимся в равновесии с растворами кислорода в кобальте, основной вид частиц в газе – атомы кобальта, а над оксидом CoO, находящимся в равновесии с Co₃O₄, основной вид частиц в газе – молекулы O₂.

Несмотря на очень узкую область гомогенности оксида CoO, равновесные парциальные давления и Co, и O₂ внутри области гомогенности меняются на много порядков. Например, равновесное давление кислорода при температуре 1300 и 1100 °C в зависимости от состава CoO различается на 8 и 10 порядков соответственно (рис. 206) [8]. Примерно на такую же величину изменяется и парциальное давление кобальта, так как общее давление изменяется не столь значительно.

В силу того что общее равновесное давление над CoO меньше общего равновесного давления и над растворами кислорода в кобальте, и над Co₃O₄, при любой температуре внутри области гомогенности CoO имеется состав, испаряющийся конгруэнтно и обладающий при этом минимальным общим давлением пара среди всех сплавов системы кобальт – кислород.

Из сказанного следует, что для полной характеристики равновесия, построения p – T-диаграммы и ее сечений необходимо знать не только равновесное давление кислорода, но и равновесное давление кобальта и общее давление. К сожалению, подробно в системе кобальт – кислород экспериментально исследовано только парциальное давление кислорода.

Условия равновесия оксида CoO с твердым раствором кислорода в кобальте многократно изучены путем определения равновесных составов газовых смесей CO₂ – Co или H₂O – H₂, а также измерением э.д.с. ячеек с твердым электролитом [7, 9 – 15]. В большинстве работ получены хорошо согласующиеся друг с другом данные. Для различных областей температур могут быть предложены уравнения:

$$\lg p_{O_2} (\text{Па}) = -24373/T + 12,14 \quad (500 - 900 \text{ } ^\circ\text{C}) [14],$$

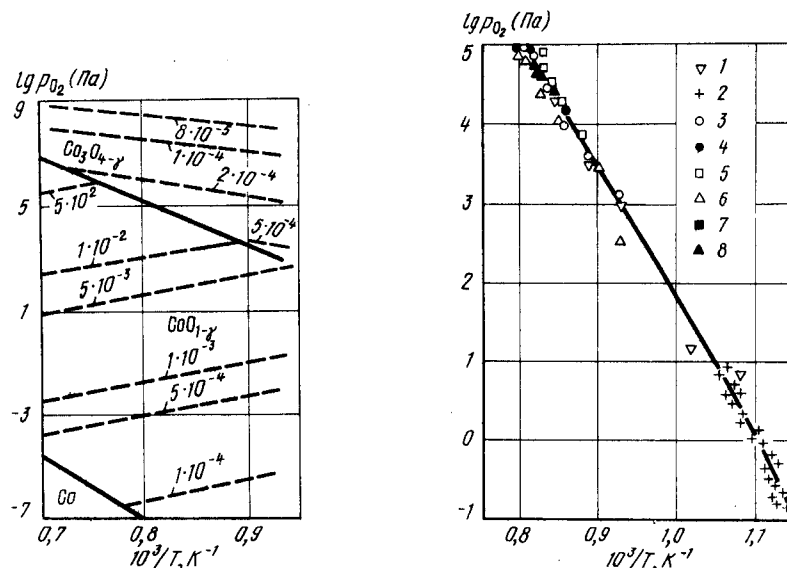


Рис. 206. Зависимость равновесного давления кислорода от температуры над CoO [цифры над кривыми показывают величину отклонения от стехиометрии γ (CoO_{1+ γ) [8]}

Рис. 207. Зависимость равновесного давления кислорода от температуры над смесью CoO и Co₃O₄ по данным: 1 – В.Ф. Балакирева и Г.И. Чуфарова (1961 г.); 2 – Д.М. Чижикова и др. (1972 г.); 3 – Фута и Смита (1908 г.); 4 – Ла-Бланша и Мобиуса (1929 г.); 5 – Ройтера и Паладино (1962 г.); 6 – О'Брайна и Паравано (1964 г.); 7 – Бьеркмана и Розена (1979 г.); 8 – Гримзея и Рейнольдса (1986 г.)

$$\lg p_{O_2} (\text{Па}) = 21,862 - 44808/T + 7,564 \lg T \quad (692 - 1307 \text{ } ^\circ\text{C}) [12],$$

$$\lg p_{O_2} (\text{Па}) = -26604/T + 13,535 \quad (1450 - 1600 \text{ } ^\circ\text{C}) [13].$$

Оксид CoO плавится, по-видимому, конгруэнтно при температуре ~ 1800 °C. При температуре 1490 °C между Co и CoO образуется эвтектика, содержащая 0,48 % O₂ (ат.) [4].

Зависимость равновесного давления кислорода от температуры над смесями CoO и Co₃O₄ показана на рис. 207. Аналитически эта зависимость может быть представлена уравнениями:

$$\lg p_{O_2} (\text{Па}) = -18800/T + 20,70 \quad (577 - 677 \text{ } ^\circ\text{C}) [17],$$

$$\lg p_{O_2} (\text{Па}) = -16522/T + 18,4 \quad (650 - 900 \text{ } ^\circ\text{C}) [14],$$

$$\lg p_{O_2} (\text{Па}) = -19720/T + 21,06 \quad (900 - 955 \text{ } ^\circ\text{C}) [18].$$

На рис. 208 приведена p – T-диаграмма состояния системы Co – O [16]. Кривая

1 – 6 – 15 представляет равновесное давление пара над чистым твердым и жидким кобальтом [17, 19, 20]. Кривая 6 – 12 соответствует плавлению кобальта (температура 1492 °С). Кривая 2 – 5 трехфазного равновесия $\text{Co} \rightleftharpoons \text{CoO} \rightleftharpoons \Gamma$ построена на основании данных по упругости диссоциации CoO и данных по составу равновесного газа над CoO . Внешнее давление, величина которого отложена по оси ординат рис. 208, принималось равным сумме парциальных давлений кобальта и кислорода. Точка 5 обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{CoO} \rightleftharpoons \text{Co} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят вертикальная линия 5 – 11 эвтектического равновесия $\text{Co} \rightleftharpoons \text{CoO} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и две кривые 5 – 6 и 5 – 7 – 8 равновесия жидкости и газа с кобальтом и CoO . По поводу положения последней кривой известно, что она проходит через точку с координатами: температура 1600 °С, давление ~ 1 Па. Значение давления определено исходя из того, что упругость диссоциации насыщенной при температуре 1600 °С жидкости составляет ~ 0,1 Па и в предположении, что общее равновесное давление над смесью CoO с жидким кобальтом, так же как и над смесью CoO с твердым кобальтом, на порядок выше равновесного парциального давления кислорода [16].

Так как давление над CoO меньше давления над соседними по составу фазами (кобальтом и Co_3O_4), то один из составов CoO в пределах его области гомогенности должен иметь минимальное давление и испаряться конгруэнтно. Этот состав имеет собственную одновариантную кривую на p – T -диаграмме. На рис. 208 конгруэнтному испарению твердого CoO соответствует кривая 3 – 7 – 9, а жидкому – кривая 7 – 9. Обе кривые нанесены ориентировочно, так как надежных экспериментальных данных о конгруэнтном испарении CoO нет. На рис. 208 обе кривые конгруэнтного испарения исходят из одной точки 7, хотя в принципе они могут исходить и из разных точек кривой 5 – 8.

Точка 8 соответствует равновесию CoO с жидкостью и газом. Из этой точки начинаются кривая 8 – 14 плавления CoO и две кривые равновесия CoO с газом и жидкостью. Это уже упомянутая кривая 5 – 7 – 8 (равновесие с жидкостью, обогащенной кобальтом) и кривая 8 – 13 (равновесие с жидкостью, обогащенной кислородом).

Трехфазному равновесию $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{CoO} \rightleftharpoons \Gamma$ соответствует кривая 4 – 10. Так как общее давление над Co_3O_4 практически равно парциальному давлению кислорода, то для построения кривой 4 – 10 использованы данные, приведенные на рис. 207.

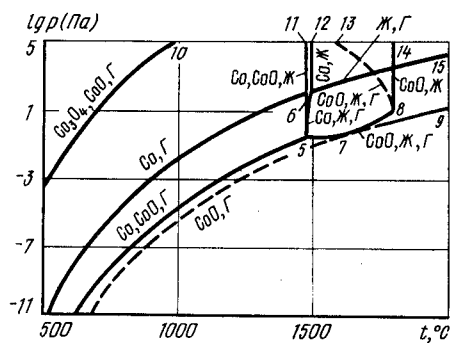


Рис. 208. p – T -диаграмма состояния системы $\text{Co} - \text{O}$

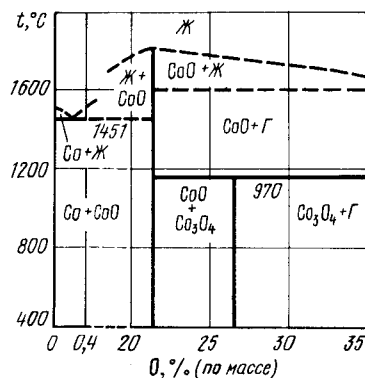


Рис. 209. Изобарное сечение диаграммы состояния системы $\text{Co} - \text{O}$ при давлении 10^5 Па

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p – T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 4 – 10, 5 – 11, 8 – 13 и кривые двухфазных равновесий 6 – 12 и 8 – 14. В соответствии с этим на изобарном сечении при атмосферном давлении (рис. 209) три горизонтали безвариантных реакций. При температуре 1451 °С (точка пересечения изобары с кривой 5 – 11 на p – T -диаграмме) между Co и CoO образуется эвтектика. Области гомогенности обеих оксидных фаз настолько незначительны, что как на рассматриваемой, так и на последующих диаграммах они не обозначены. При температуре 970 °С (точка пересечения изобары с кривой 4 – 10 на p – T -диаграмме) Co_3O_4 разлагается на CoO и кислород. При более высокой температуре (точка пересечения изобары с кривой 8 – 13 на p – T -диаграмме) имеет место реакция образования из CoO жидкости и газа. Диаграмма рис. 209 имеет несколько необычный вид, так как область равновесия твердой CoO с газом находится при более низких температурах, чем область равновесия твердой закиси кобальта с жидкостью. Такой вид изобарного сечения характерен и для системы железо – кислород и вообще для всех систем, одно из соединений которых имеет минимальное давление пара. Порядок чередования полей на подобных изобарных сечениях становится ясным, если рассмотреть схему изобарного сечения, например, системы кобальт – кислород во всем интервале концентраций (рис. 210).

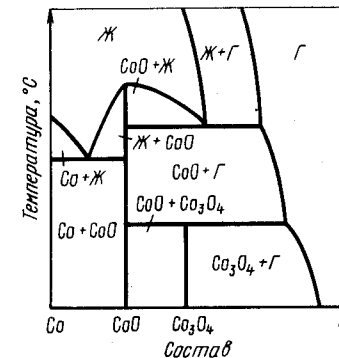


Рис. 210. Схема изобарного сечения диаграммы состояния системы $\text{Co} - \text{O}$ при 10^5 Па во всем интервале концентраций

Изобара $p = 10^2$ Па пересекает на p – T -диаграмме те же кривые, что и изобара $p = 10^5$ Па, с той лишь разницей, что кривая 6 – 12 плавления кобальта заменена кривыми 1 – 6 испарения твердого кобальта и 5 – 6 трехфазного равновесия $\text{Co} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. В соответствии с этим на изобарном сечении при давлении 10^2 Па (рис. 211, а) уже не три, а четыре горизонтали безвариантных равновесий. К уже рассмотренным реакциям добавляется реакция разложения твердого раствора кислорода в кобальте на газ и жидкость. Температура этой реакции (точка пересечения изобары с кривой 5 – 6 на p – T -диаграмме) лежит ниже температуры плавления чистого кобальта (1490 °С) и выше температуры эвтектики кобальта с CoO (1490 °С). Составы равновесных фаз в области этой реакции обозначены условно, так как экспериментально условия этого равновесия не исследованы. В связи с тем что растворимость кислорода в твердом кобальте мала, можно полагать, что пунктирные кривые рис. 211, а должны практически сливаться с осью ординат.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы $\text{Co} - \text{O}$ при давлении 10^{-2} Па показано на рис. 211, б. Изобара $p = 10^{-2}$ Па на p – T -диаграмме пересекает две кривые трехфазных равновесий: 4 – 10 ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{CoO} \rightleftharpoons \Gamma$) и 2 – 5 ($\text{Co} \rightleftharpoons \text{CoO} \rightleftharpoons \Gamma$) и кривые испарения твердого кобальта 1 – 6 и твердой CoO (3 – 7). Разложение Co_3O_4 на CoO и газ происходит при температуре 550 °С, а разложение твердого раствора кислорода в кобальте на CoO и газ – при температуре 1230 °С. Так как

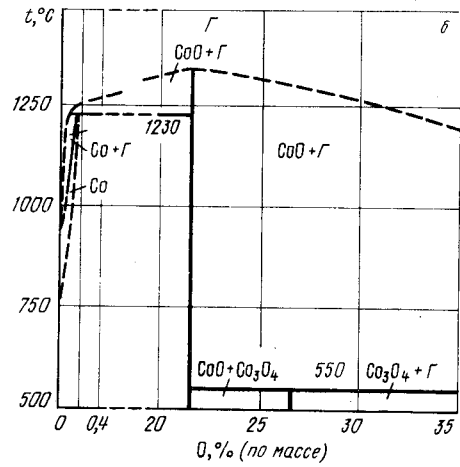
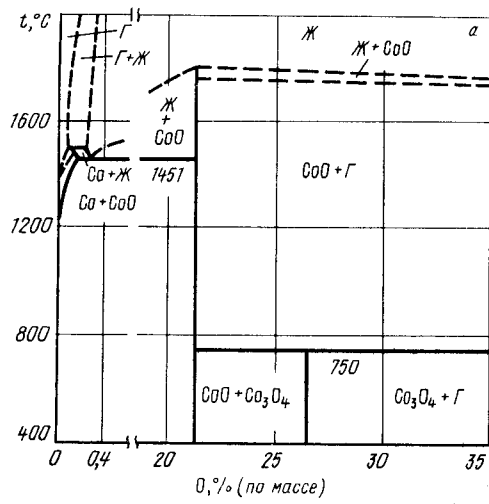


Рис. 211. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Co - O при давлении 10^2 Па (а) и 10^{-2} Па (б)

сублимация чистого кобальта происходит при температуре ~ 950 °C, то растворение даже небольших количеств кислорода существенно увеличивает устойчивость твердого кобальта.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Co - O при температуре 1500 °C (рис. 212, а) характеризуется всего одной трехфазной реакцией - разложением жидкости на газ и CoO. Эта реакция происходит при давлении $\sim 0,1$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 5 - 7 на p - T -диаграмме). При немного меньшем давлении (точка пересечения изобары с кривой 2 - 7 на p - T -диаграмме) долж-

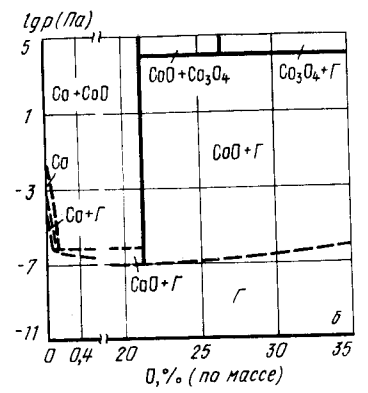
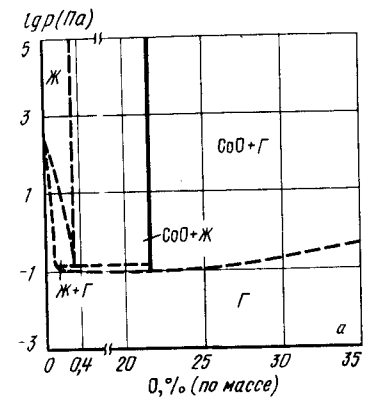


Рис. 212. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Co - O при температуре 1500 °C (а) и 900 °C (б)

но происходить конгруэнтное испарение CoO. Растворимость кислорода в жидком кобальте при этой температуре должна несколько превышать содержание кислорода в эвтектическом сплаве.

Изотермическое сечение при температуре 900 °C показано на рис. 212, б. Твердый раствор кислорода в кобальте разлагается на газ и CoO при давлении $\sim 10^{-6}$ Па

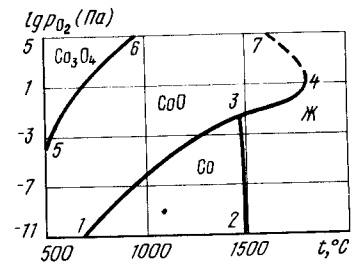


Рис. 213. p_{O_2} - T -диаграмма состояния системы Co - O

(точка пересечения изотермы с кривой 2 - 5 на p - T -диаграмме), в то время как чистый кобальт сублимирует при давлении $\sim 10^{-3}$ Па, Co_3O_4 разлагается на CoO и газ при давлении $\sim 2 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 4 - 10 на p - T -диаграмме).

На рис. 213 представлена p_{O_2} - T -диаграмма состояния системы Co - O при $p_{общ} \geq 10^5$ Па. Левее кривой 5 - 6 находится область существования Co_3O_4 , между кривыми 5 - 6, 1 - 3 и 3 - 7 - область существования CoO, ниже кривых 1 - 3 и 3 - 2 - область существования твердых, а правее кривых 2 - 3 и 3 - 4 - 7 - область существования жидких растворов кислорода в кобальте.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 364 с.
2. Seybolt A.U., Mathewson C.H. // Trans. AIME. 1935. V. 117. P. 156 – 172.
3. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Kobalt. Teil A. Ergänzungband – Weinheim: Verlag Chemie, 1961.
4. Jakob K.T., Haira J.P. // J. Metallkunde, 1985. Bd 76. № 10. S. 709 – 713.
5. Белов Б.Ф., Новохатский И.А., Лобанов Ю.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 3. С. 53.
6. Аверин В.В., Поляков А.Ю., Самарин А.М. // Изв. АН СССР. ОТН. 1957. № 8. С. 120 – 127.
7. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. – 342 с.
8. Fischer V., Tannhauser D.S. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. № 10. P. 1194.
9. Björkman B., Rosen E. // Chem. Scr. 1979. V. 13. P. 139 – 142.
10. Fischer W.A., Pateisky G. // Arch. Eisenhüttenw. 1970. Bd 41. S. 661 – 673.
11. Kemori N., Katajama I., Kozuka Z. // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. P. 215 – 228.
12. Jacobsson E., Rosen E. // Scand. J. Metall. 1981. V. 10. P. 39 – 43.
13. Taskinen P. // Scand. J. Metall. 1983. V. 12. P. 255 – 256.
14. Балакирев В.Ф., Чуфоров Г.И. // ДАН СССР. 1961. Т. 138. № 1. С. 112.
15. Sreedharan O.M., Mallika C. // Materials Chemistry and Physics. 1986. V. 14. P. 375 – 384.
16. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. – М.: Metallurgia, 1975. – 295 с.
17. Чижиков Д.М., Цветков Ю.В., Казенас С.К., Тагиров В.К. // Журн. неорг. химии. 1972. Т. 17. № 4. С. 891 – 894.
18. Crimsey E., Reynolds K.A. // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 473 – 476.
19. Allock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.
20. Федичкин Г.М., Шмыков А.А. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1973. № 2. С. 73 – 75.
21. Аверин В.В., Поляков А.Ю., Самарин А.М. // Изв. АН СССР. ОТН. 1957. № 8. С. 120 – 122.

КОБАЛЬТ – ФОСФОР

Растворимость фосфора в твердом кобальте очень мала. В системе образуются три фосфида: Co_2P (ромбическая решетка с параметрами: $a = 0,5046$ нм, $b = 0,3513$ нм, $c = 0,6608$ нм); CoP (ромбическая решетка с параметрами: $a = 0,5077$ нм, $b = 0,3281$ нм, $c = 0,5587$ нм); CoP_3 [1, 2].

Участок проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав представлен на рис. 214 [1]. Фосфид Co_2P плавится конгруэнтно при температуре 1385 °С и образует с кобальтом эвтектику при температуре 1023 °С.

Равновесный газ над фосфидами CoP и CoP_3 состоит в основном из молекул P_2 и P_4 , причем парциальное давление первых больше, чем вторых. Температурная зависимость равновесного давления при диссоциации CoP и CoP_3 , измеренная в работе [3] в области температур 852 – 1055 и 656 – 754 °С соответственно (рис. 215), хорошо согласуется с более ранними данными Билтца и Гаймбрехта (1939 г.).

Имеющиеся данные позволяют предложить вариант p – T -диаграммы состояния системы $\text{Co} - \text{P}$ (рис. 216).

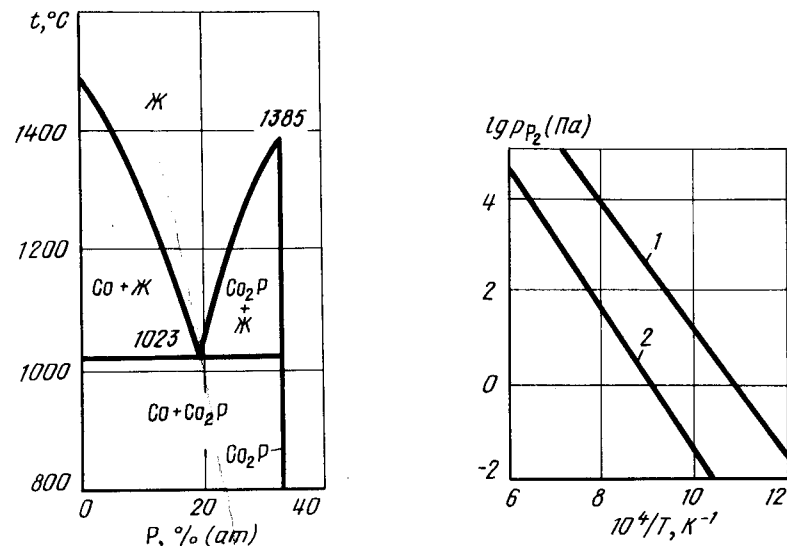


Рис. 214. Участок проекции линий максимальной растворимости системы $\text{Co} - \text{P}$ на плоскость температура – состав [1]

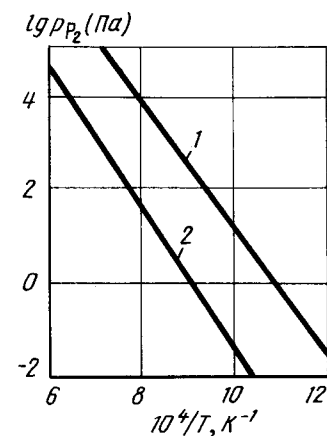


Рис. 215. Температурная зависимость равновесного давления при диссоциации CoP_3 (1) и CoP (2) [3]

На диаграмме рис. 216 кривые 3 – 5 и 5 – 6 представляют сублимацию и кипение чистого Co , а кривая 5 – 15 – его плавление. В точке 4 (температура 1023 °С) имеет место четырехфазное равновесие $\text{Co} \rightleftharpoons$

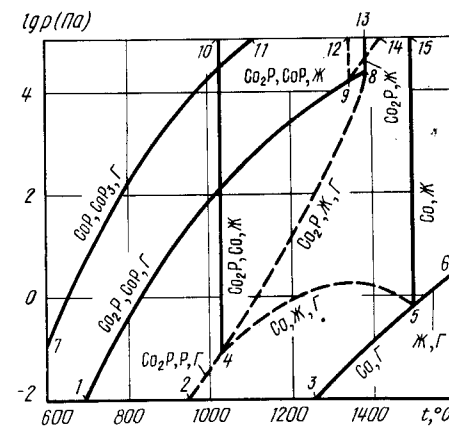


Рис. 216. p – T -диаграмма состояния системы $\text{Co} - \text{P}$

$\rightleftharpoons \text{Co}_2\text{P} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 4 – 10 ($\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}_2\text{P} \rightleftharpoons \text{Ж}$), 4 – 2 ($\text{Co}_2\text{P} \rightleftharpoons \text{Co} \rightleftharpoons \Gamma$), 4 – 8 ($\text{Co}_2\text{P} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 4 – 5 ($\text{Co} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Все эти кривые, кроме вертикальной кривой 4 – 10, нанесены ориентировочно.

Вертикальная линия 8 – 13 обозначает конгруэнтное плавление Co_2P . Из этой точки в сторону низких температур должна быть направлена кривая 8 – 9 трехфазного равновесия $\text{Co}_2\text{P} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, в котором Co_2P и Ж обогащены фосфором. Эта кривая является продолжением кривой 1 – 9 трехфазного равновесия $\text{Co}_2\text{P} \rightleftharpoons \text{CoP} \rightleftharpoons \Gamma$, экспериментально исследованного до температуры 1200 °С [3]. Экстраполяция этих данных до температуры плавления Co_2P дает значение давления в точке 8 примерно $2 \cdot 10^4$ Па. Точка 9 на кривой 1 – 9 – 8 лежит между температурами 1200 и 1385 °С. В этой точке в равновесии находятся четыре фазы: $\text{Co}_2\text{P} \rightleftharpoons \text{CoP} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Кроме кривых 9 – 1 и 9 – 8, из нее должны выходить вертикальная кривая 9 – 12 равновесия конденсированных фаз $\text{Co}_2\text{P} \rightleftharpoons \text{CoP} \rightleftharpoons \text{Ж}$ и кривая 9 – 14 трехфазного равновесия $\text{CoP} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, о положении которой никаких сведений нет. Если фосфид CoP плавится конгруэнтно, то кривая 9 – 14 направлена в сторону высоких температур, если инконгруэнтно – в сторону низких. На диаграмме рис. 216 условно принято первое предположение, обозначающее, что между Co_2P и CoP находится эвтектика.

Кривая 7 – 11 трехфазного равновесия $\text{CoP} \rightleftharpoons \text{CoP}_3 \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена по экспериментальным данным [3].

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы $\text{Co} - \text{P}$ приведены на рис. 217.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 4 – 10, 7 – 17, 9 – 12 и 9 – 14. Поэтому на изобарном сечении рис. 217, а четыре горизонтали безвариантных реакций. Эвтектическая реакция $\text{Co} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Co}_2\text{P}$ (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 4 – 10 на $p - T$ -диаграмме) осталась без изменения по сравнению с рис. 214, так как в равновесии не участвует газовая фаза. При температуре 1100 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 7 – 11 на $p - T$ -диаграмме) CoP_3 разлагается на CoP и газ. При температурах, соответствующих точкам пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривыми 9 – 12 и 9 – 13 на $p - T$ -диаграмме, на изобарном сечении нанесена эвтектическая $\text{Co}_2\text{P} \rightleftharpoons$

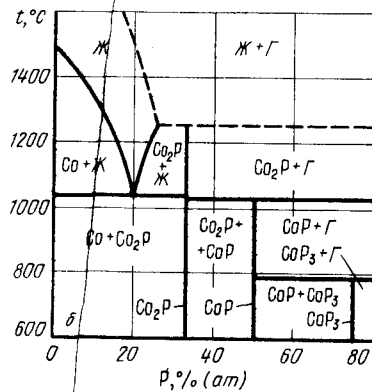
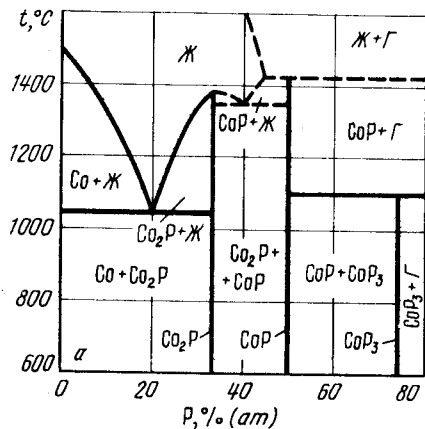


Рис. 217. Изобарные сечения диаграммы состояния системы $\text{Co} - \text{P}$ при давлении 10^5 Па (а) и 10^2 Па (б)

$\rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{CoP}$ горизонталь реакции разложения CoP на жидкость и газ. Положение и характер последних двух реакций настолько же условны, насколько условно принято положение кривых 9 – 12 и 9 – 14 на $p - T$ -диаграмме.

На изобарном сечении при давлении 10^2 Па (рис. 217, б) также четыре горизонтальные безвариантных реакций в соответствии с четырьмя точками пересечения изобары $p = 10^2$ Па на $p - T$ -диаграмме кривых 7 – 11, 1 – 9, 4 – 10 и 4 – 8. Эвтектика $\text{Co} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Co}_2\text{P}$ по-прежнему осталась без изменения. Фосфид CoP_3 разлагается на CoP и газ при температуре 980 °С (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 7 – 11 на $p - T$ -диаграмме). В свою очередь CoP разлагается на Co_2P и газ при температуре 1020 °С (точки пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 1 – 9 на $p - T$ -диаграмме). При температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 4 – 8 на $p - T$ -диаграмме, на изобарном сечении рис. 217, б нанесена горизонталь разложения Co_2P на газ и жидкость, содержащую ~ 25 % (ат.) P.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{Co} - \text{P}$ при температуре 1050 °С показано на рис. 218. Изотерма $t = 1050$ °С пересекает на $p - T$ -диаграмме кривые трехфазных равновесий 7 – 11, 1 – 9, 4 – 8 и 4 – 5. Точкам пересечения

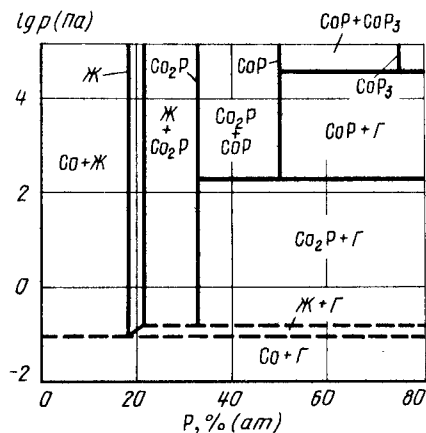


Рис. 218. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{Co} - \text{P}$ при температуре 1050 °С

соответствуют четыре горизонтали безвариантных реакций на рис. 218. При давлении $4 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1050$ °С с кривой 7 – 11 на $p - T$ -диаграмме) CoP_3 разлагается на CoP и газ. При давлении $2 \cdot 10^2$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1050$ °С с кривой 1 – 9 на $p - T$ -диаграмме) CoP разлагается на Co_2P и газ. При давлениях, соответствующих точкам пересечения изотермы $t = 1050$ °С с кривыми 4 – 9 и 4 – 5 на $p - T$ -диаграмме, Co_2P разлагается на жидкость и газ, а затем жидкость разлагается на твердый раствор фосфора в кобальте и газ. В первом случае жидкость содержит ~ 21 % P (ат.), а во втором ~ 19 % P (ат.).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М. 1: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. – М.: Металлургиздат, 1962. – 603 с.
2. Эллиот Р.Р. Структуры двойных сплавов. Т. 1: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. – М.: Металлургия, 1970. – 445 с.
3. Myers C. // High Temp. Sci. 1974. V. 6. P. 309 – 322.

КОБАЛЬТ – СЕРА

Растворимость серы в твердом кобальте очень мала. Кобальт образует сульфиды $Co_4S_3 \pm \gamma$, Co_9S_8 , $Co_{1-\gamma}S$, Co_3S_4 и CoS_2 , сведения о кристаллической структуре которых приведены в табл. 17 [1 – 3].

Таблица 17. Кристаллическая структура сульфидов кобальта

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм	
		a	c
$Co_4S_3 \pm \gamma$	Гексагон.		
Co_9S_8	Кубич.	0,992	-
$Co_{1-\gamma}S$	Гексагон.	0,337	0,519
Co_3S_4	Кубич.	0,9477	-
CoS_2	"	0,5534	-

Проекция линий максимальной растворимости системы кобальт – сера на плоскость температура – состав показана на рис. 219 [1 – 9].

Равновесный газ над сплавами системы кобальт – сера содержит в основном пары серы. Парциальным давлением кобальта и сульфидов кобальта, как правило, можно пренебречь. Зависимость равновесного давления серы от температуры и состава сплавов представлена на рис. 219 изобарами растворимости серы, а в области гомогенности $Co_{1-\gamma}S$ – изотермами рис. 220 [5, 6].

Температурная зависимость равновесного давления паров серы для двухфазных областей выражается уравнениями [9]:

$$\lg p_{S_2} (\text{Па}) = -21200/T + 17,52 \quad (Co + Co_9S_8, 722 - 797^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{S_2} (\text{Па}) = -13310/T + 10,14 \quad (Co + Co_4S_3 \pm \gamma, 802 - 881^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{S_2} (\text{Па}) = -10860/T + 8,03 \quad (Co + Ж_1, 888 - 1049^\circ\text{C}).$$

На рис. 221 показана p – T -диаграмма состояния системы кобальт – сера. Кривые 2 – 10 и 10 – 11 представляют равновесное давление пара над твердым и жидким кобальтом [10], а 10 – 20 – плавление кобальта.

Выходящая из тройной точки кобальта кривая 10 – 7 трехфазного равновесия $Co \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ имеет максимум в области 1300°C . Заканчивается эта кривая в точке 7 (температура 876°C , давление $1,5 \cdot 10^{-2}$ Па) четырехфазного равновесия $Co \rightleftharpoons Co_4S_3 \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$. (Здесь и в дальнейшем с целью сокращения фазы $Co_4S_3 \pm \gamma$ и $Co_{1-\gamma}S$ обозначены Co_4S_3 и CoS , жидкие расплавы на основе кобальта – $Ж_1$ и на основе серы – $Ж_2$.) Из точки 7, кроме кривой 7 – 10, начинаются три кривые трехфазных равновесий: 7 – 19 ($Co \rightleftharpoons Co_4S_3 \rightleftharpoons Ж_1$), 7 – 9 ($Co_4S_3 \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$) и 7 – 6 ($Co \rightleftharpoons Co_4S_3 \rightleftharpoons \Gamma$).

Точка 6 (температура 785°C , давление $2 \cdot 10^{-3}$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $Co \rightleftharpoons Co_4S_3 \rightleftharpoons Co_9S_8 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят три кривые трехфазных равновесий: 6 – 1 ($Co \rightleftharpoons Co_9S_8 \rightleftharpoons \Gamma$), 6 – 17 ($Co \rightleftharpoons Co_4S_3 \rightleftharpoons Co_9S_8$) и 6 – 8 ($Co_4S_3 \rightleftharpoons Co_9S_8 \rightleftharpoons \Gamma$).

В точке 8 (температура 834°C , давление 0,1 Па) в равновесии находятся четыре фазы: $Co_4S_3 \rightleftharpoons Co_9S_8 \rightleftharpoons CoS \rightleftharpoons \Gamma$. Кривые 8 – 5, 8 – 18 и 8 – 9 обозначают трехфазные равновесия: $Co_9S_8 \rightleftharpoons CoS \rightleftharpoons \Gamma$, $Co_4S_3 \rightleftharpoons Co_9S_8 \rightleftharpoons CoS$ и $Co_4S_3 \rightleftharpoons CoS \rightleftharpoons \Gamma$.

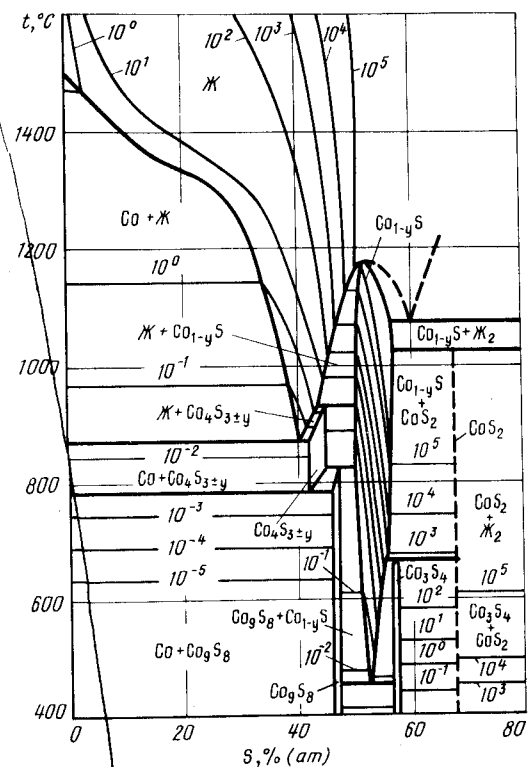


Рис. 219. Проекция линий максимальной растворимости системы Co – S (толстые линии) на плоскость температура – состав (тонкими линиями даны изобары растворимости серы, цифры у кривых указывают давление серы в Па)

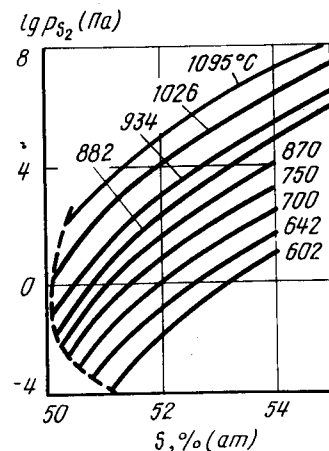


Рис. 220. Изотермы растворимости серы в $Co_{1-\gamma}S$ (пунктирной линией показан участок нижней границы гомогенности)

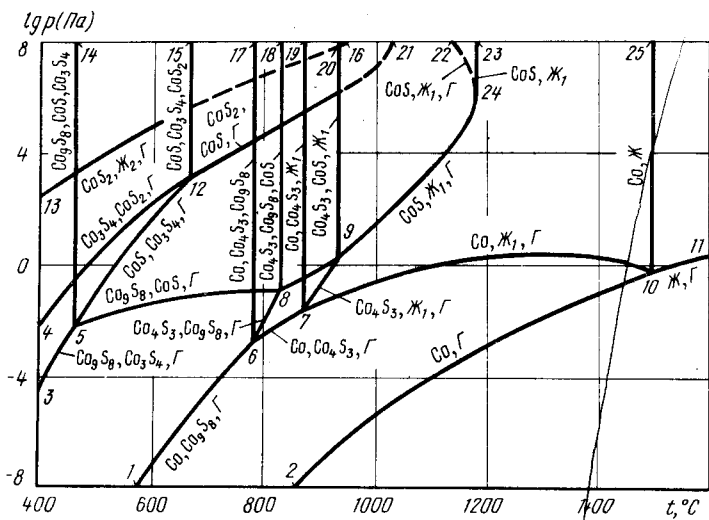


Рис. 221. p – T-диаграмма состояния системы Co – S

Четырехфазное равновесие $\text{Co}_4\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{CoS} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Г}$ обозначено точкой 9 (температура 930 °С, давление 1,3 Па), а трехфазные равновесия $\text{Co}_4\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{CoS} \rightleftharpoons \text{Ж}_1$ и $\text{CoS} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Г}$ – кривыми 9 – 20 и 9 – 24. Последняя кривая заканчивается точкой 24, в которой в равновесии находятся CoS, Ж_1 и газ, кривая 24 – 33 соответствует конгруэнтному плавлению CoS. Кривая 24 – 22, обозначенная так же как и 24 – 9, отличается от последней тем, что участвующие в равновесии CoS и Ж_1 насыщены серой, а не кобальтом. Кривая 24 – 22 полностью расположена при высоком давлении и ее положение точно не установлено. Заканчиваться она должна в точке четырехфазного равновесия $\text{CoS} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$, которая лежит при давлении выше обозначенного на рис. 221.

Точка 5 (температура 460 °С, давление $8 \cdot 10^{-3}$ Па) указывает положение четырехфазного равновесия $\text{Co}_9\text{S}_8 \rightleftharpoons \text{CoS} \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{S}_4 \rightleftharpoons \text{Г}$. Из этой точки, кроме уже упомянутой кривой 5 – 8, выходят кривые трехфазных равновесий: 5 – 3 ($\text{Co}_9\text{S}_8 \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{S}_4 \rightleftharpoons \text{Г}$), 5 – 14 ($\text{Co}_9\text{S}_8 \rightleftharpoons \text{CoS} \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{S}_4$) и 5 – 12 ($\text{CoS} \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{S}_4 \rightleftharpoons \text{Г}$).

В точке 12 (температура 670 °С, давление $9 \cdot 10^2$ Па) в равновесии находятся четыре фазы: $\text{CoS} \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{S}_4 \rightleftharpoons \text{CoS}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$. Из нее выходят кривые трехфазных равновесий: 12 – 4 ($\text{Co}_3\text{S}_4 \rightleftharpoons \text{CoS}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$), 12 – 15 ($\text{CoS} \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{S}_4 \rightleftharpoons \text{CoS}_2$) и 12 – 21 ($\text{CoS}_2 \rightleftharpoons \text{CoS} \rightleftharpoons \text{Г}$). Положение последней кривой при высоких давлениях не изучено.

Кривая 13 – 16 соответствует трехфазному равновесию $\text{CoS}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$. При высоком давлении эта кривая должна соединиться с кривой 12 – 21 в точке четырехфазного равновесия $\text{CoS}_2 \rightleftharpoons \text{CoS} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$.

Характерные изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы кобальт – сера приведены на рис. 222 и 223.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p – T-диаграмме девять кривых трехфазных равновесий: 5 – 14, 13 – 16, 12 – 15, 6 – 17, 8 – 18, 7 – 19, 12 – 21, 9 – 20 и 9 – 24. Поэтому на изобарном сечении рис. 222, а девять горизонталей безвариантных реакций. По сравнению с рис. 219 положение горизонталей, соответствующих равновесиям конденсированных фаз $\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}_4\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{Co}_9\text{S}_8$, $\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}_4\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}_1$; $\text{Co}_4\text{S}_3 \rightleftharpoons$

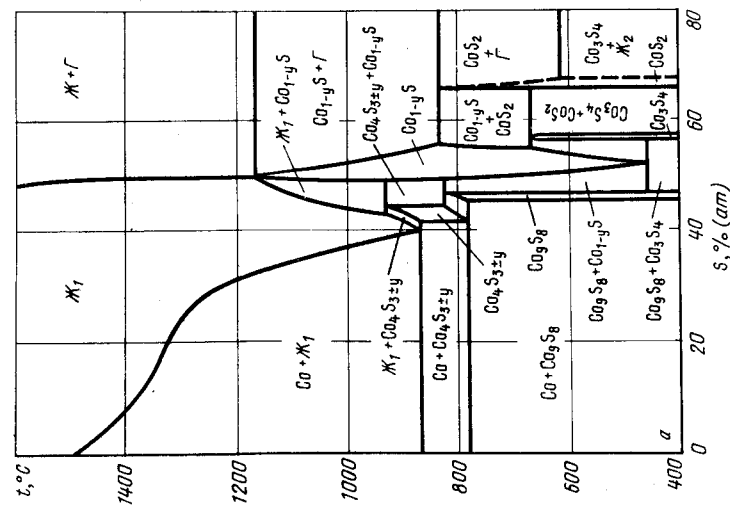
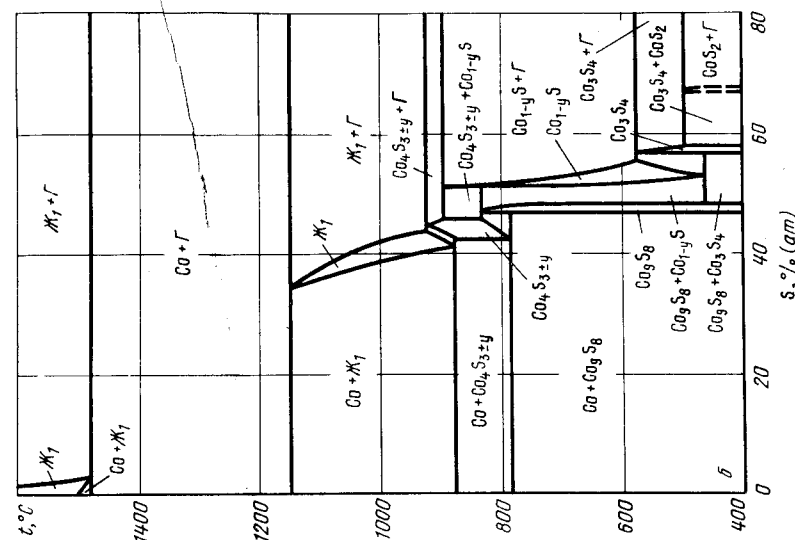


Рис. 222. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Co – S при давлении 10^5 Па (а) и 1 Па (б)

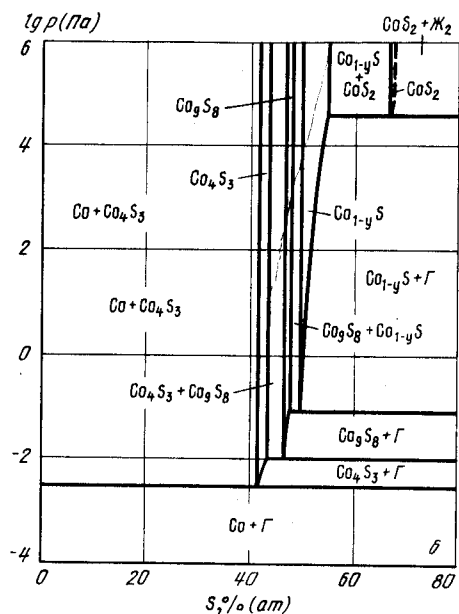
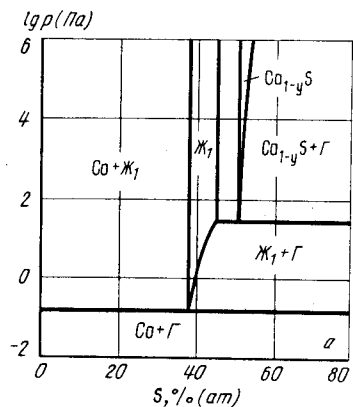


Рис. 223. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Co - S при температуре 1000 °C (а) и 800 °C (б)

$\rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons CoS \rightleftharpoons Co_9S_8 \rightleftharpoons CoS \rightleftharpoons Co_3S_4 \rightleftharpoons CoS_2 \rightleftharpoons Co_4S_3 \rightleftharpoons Co_9S_8 \rightleftharpoons CoS$, осталось неизменным. При температуре 610 °C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 13 - 16 на p - T -диаграмме) в равновесии с CoS_2 находятся $Ж_2$ и газ; при температуре 830 °C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 12 - 21 на p - T -диаграмме) CoS_2 разлагается на CoS и газ, а при температуре 1170 °C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 9 - 24 на p - T -диаграмме) CoS разлагается на газ и жидкость, по составу близкую к CoS . Растворимость серы в CoS в области температур 610 - 830 °C определяется точками пересечения изобары $p = 10^5$ Па с изотермами рис. 220 и непосредственной изобарой $p = 10^5$ Па рис. 219.

Изобара $p = 1$ Па пересекает на p - T -диаграмме также девять кривых трехфазных равновесий: 5 - 14, 4 - 12, 5 - 12, 6 - 17, 8 - 18, 7 - 19, 8 - 9, 7 - 9, 7 - 10. При этом последняя кривая пересекается дважды. Поэтому на изобарном сечении рис. 222, б десять горизонталей безвариантных реакций. Без изменения остались равновесия конденсированных фаз: $Co \rightleftharpoons Co_4S_3 \rightleftharpoons Co_9S_8$, $Co_4S_3 \rightleftharpoons Co_9S_8 \rightleftharpoons CoS$, $Co \rightleftharpoons Co_4S_3 \rightleftharpoons Ж_1$ и $Co_9S_8 \rightleftharpoons CoS \rightleftharpoons Co_3S_4$. При температуре 500 °C (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 4 - 12 на p - T -диаграмме) CoS_2 разлагается на Co_3S_4 и газ; при температуре 550 °C (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 5 - 12 на p - T -диаграмме) Co_3S_4 разлагается на CoS и газ. При более высокой температуре верхняя граница области гомогенности CoS задается положением изобары $p = 1$ Па на рис. 219. При температуре 710 °C (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 8 - 9 на p - T -диаграмме) CoS разлагается на Co_4S_3 и газ. В свою очередь при несколько более высокой температуре (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 7 - 9 на p - T -диаграмме) Co_4S_3 разлагается на газ и $Ж_1$, содержащую 43 % (ат.) S. С повышением температуры растворимость серы в $Ж_2$ определяется положением изобары $p = 1$ Па на рис. 219. Изобара $p = 1$ Па пересекает кривую 7 - 10 на p - T -диаграмме дважды. При температуре 1140 °C $Ж_1$, содержащая 34 % (ат.) S, разлагается на твердый раствор серы в кобальте и газ, а при темпе-

ратуре 1480 °C из твердого раствора серы в кобальте и газа вновь образуется $Ж_1$, но содержащая уже всего 2 % (ат.) S.

На изотермическом сечении рис. 223, а две горизонтали безвариантных реакций, так как изотерма $t = 1000$ °C пересекает на p - T -диаграмме только две кривые трехфазного равновесия: 9 - 24 и 7 - 10. При давлении 3 Па (точка пересечения изотермы $t = 1000$ °C с кривой 9 - 24 на p - T -диаграмме) CoS разлагается на $Ж_1$ с 45 % (ат.) S и газ. При давлении 0,16 Па (точка пересечения изотермы $t = 1000$ °C с кривой 7 - 10 на p - T -диаграмме) $Ж_1$, содержащая 38 % (ат.) S, разлагается на твердый раствор серы в кобальте и газ. Растворимость серы в $Co_{1-y}S$ и $Ж_1$ определяется точками пересечения изотермы $t = 1000$ °C с изобарами рис. 219.

Изотерма $t = 800$ °C пересекает на p - T -диаграмме при давлении ниже 10^6 Па четыре кривые трехфазных равновесий: 12 - 21, 5 - 8, 6 - 8 и 6 - 7. В связи с этим на изотермическом сечении рис. 223, б четыре горизонтали безвариантных реакций. При давлении $4 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 800$ °C с кривой 12 - 21 на p - T -диаграмме) CoS_2 разлагается на CoS и газ. С понижением давления растворимость серы в CoS определяется точками пересечения изотермы $t = 800$ °C с изобарами рис. 219. При давлении $9 \cdot 10^{-2}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 800$ °C с кривой 5 - 8 на p - T -диаграмме) CoS разлагается на Co_9S_8 и газ. При давлении

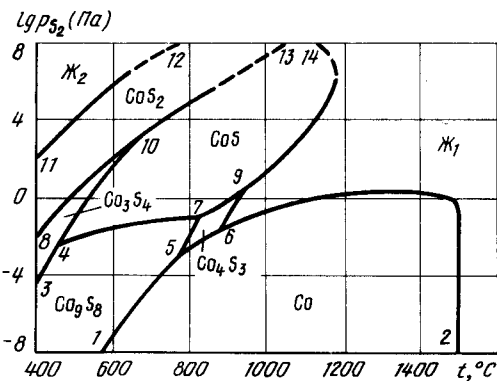


Рис. 224. p_{S_2} - T -диаграмма состояния системы Co - S

10^{-2} и $3 \cdot 10^{-3}$ Па (точки пересечения изотермы t с кривыми 6 - 8 и 6 - 7 на p - T -диаграмме) Co_9S_8 разлагается на Co_4S_3 и газ и далее Co_4S_3 разлагается на твердый раствор серы в кобальте и газ.

На рис. 224 представлена p_{S_2} - T -диаграмма состояния системы кобальт - сера. Область твердых растворов серы в кобальте расположена ниже кривых 1 - 5, 5 - 6 и 6 - 2, область Co_9S_8 ограничена кривыми 3 - 4, 4 - 7, 7 - 5 и 5 - 1, область Co_4S_3 - кривыми 5 - 7, 7 - 9, 9 - 6 и 6 - 5, область CoS - кривыми 4 - 10, 10 - 13, 14 - 9, 9 - 7, 7 - 4. Между кривыми 11 - 12 и 8 - 10 - 13 расположена область CoS_2 , левее кривой 11 - 12 - область жидких растворов на основе серы. Правее кривых 14 - 9, 9 - 6 и 6 - 2 расположена область жидких растворов на основе кобальта. При давлении выше 10^6 Па границы областей существования различных фаз нанесены ориентировочно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 1488 с.
2. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 1: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. – М.: Metallurgiya, 1970. – 455 с.
3. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. – М.: Metallurgiya, 1973. – 760 с.
4. Sharma R.S., Chang Y.A. // Z. Metallkunde. 1979. Bd 70. S. 104 – 108.
5. Chen Y.O., Chang Y.A. // Metal. Trans. 1978. V. 98. P. 61 – 67.
6. Rau H. // J. Phys. Chem. Solids. 1976. V. 37. P. 931 – 934.
7. Rosenqvist T. // J. Iron Steel Inst. 1954. V. 176. P. 37 – 57.
8. Leegaard T., Rosenqvist T. // Z. anorg. allg. Chemie. 1964. Bd 328. S. 294 – 301.
9. Egami A., Nagakawa T., Oishi T., Ono K., Moriyama J. // Trans. Japan Inst. Metals. 1986. V. 27. P. 890 – 897.
10. Allock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Met. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.

КОБАЛЬТ – СЕЛЕН

В твердом состоянии компоненты практически не растворяются друг в друге. В системе Co – Se образуются селениды Co_9Se_8 , $\text{CoSe}_{1,03}$, $\text{CoSe}_{1,13}$, $\text{CoSe}_{1,30}$ и CoSe_2 . Сведения о кристаллической структуре селенидов приведены в табл. 18 [1, 2]. В системе существуют три жидких раствора: на основе кобальта (Ж_1), на основе селенидов (Ж_2) и на основе селена (Ж_3). Фазовые соотношения в конденсированном состоянии иллюстрируются рис. 225 [1 – 3]. В основу диаграммы рис. 225 положены данные работы [3], дополненные сведениями [2] о распаде γ -фазы на три самостоятельные фазы: $\text{CoSe}_{1,03}$, $\text{CoSe}_{1,13}$ и $\text{CoSe}_{1,30}$ с очень узкими областями гомогенности. Приведенная в [2] линия ликвидуса предполагает конгруэнтное плавление $\text{CoSe}_{1,13}$, образование между $\text{CoSe}_{1,03}$ и $\text{CoSe}_{1,13}$ эвтектики, между $\text{CoSe}_{1,13}$ и $\text{CoSe}_{1,30}$ периттики.

Газовая фаза над селенидами кобальта состоит в основном из молекул Se_n (где $2 \leq n \leq 8$). Основную часть общего давления составляет парциальное давление молекул Se_2 [4].

Таблица 18. Кристаллическая структура селенидов кобальта

Фаза	Структура	Параметр решетки, нм		
		a	b	c
Co_9Se_8	Кубич.	1,0431	–	–
$\text{CoSe}_{1,03}$	Гексагон.	0,36294	–	0,53006
$\text{CoSe}_{1,13}$	Монокл.	–	–	–
$\text{CoSe}_{1,30}$	”	0,61372	0,35673	0,51976
CoSe_2	Кубич.	0,5888	–	–

($\beta = 91,22^\circ\text{C}$)

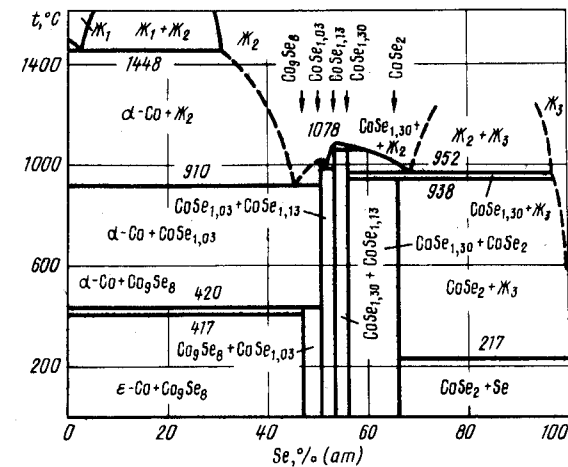


Рис. 225. Проекция линий максимальной растворимости системы Co – Se на плоскость температура – состав [1 – 3]

Изобары растворимости Se в сплавах с 50 – 67 % (ат.) Se показаны на рис. 226 [4]. Наибольший интерес на этом рисунке представляют изобары в двухфазной ($\text{Co}_{1-x}\text{Se} + \text{CoSe}_2$) области. В работе [4] было принято, что сплавы с 51 – 59 % (ат.) Se однофазны. На самом деле они состоят из трех фаз ($\text{CoSe}_{1,03}$, $\text{CoSe}_{1,13}$, $\text{CoSe}_{1,30}$). Поэтому плавные линии изобар в области Co_{1-x}Se должны иметь ступенчатый вид. Последнее подтверждается изотермой растворимости селена при температуре 800 °C (рис. 227), построенной для сплавов этих же составов в более поздней работе [2]. Вертикальность участков изотермы, соответствующих составам $\text{CoSe}_{1,03}$, $\text{CoSe}_{1,13}$ и $\text{CoSe}_{1,30}$, свидетельствует об очень узких областях гомогенности этих фаз.

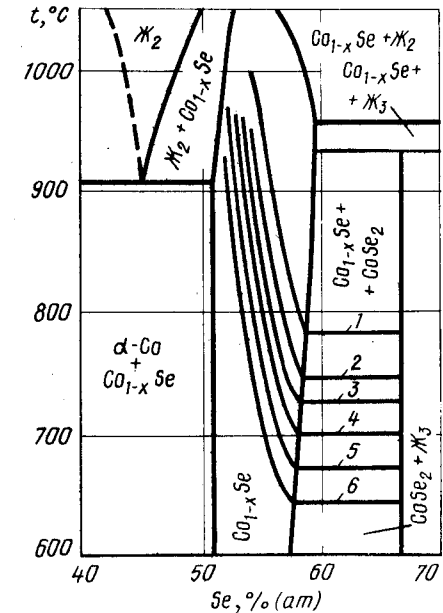


Рис. 226. Изобары растворимости Se в сплавах с 50 – 67 % (ат.) Se [$\lg p \Sigma \text{Se}_n$ (Па)] [4]: 1 – 3,96; 2 – 3,47; 3 – 3,16; 4 – 2,7; 5 – 2,3; 6 – 1,73

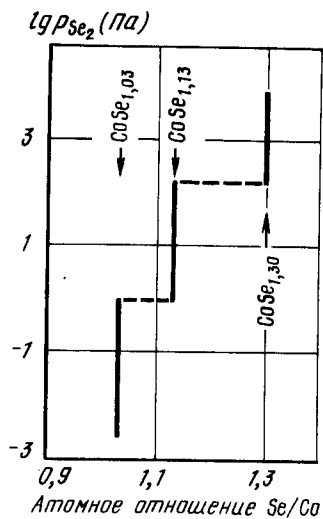


Рис. 227. Изотерма растворимости селена в сплавах $\text{CoSe}_{0,9} - \text{CoSe}_{1,4}$ при температуре 800°C [2]

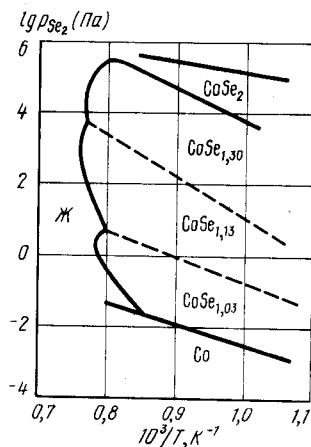


Рис. 228. Участок $p_{\text{Se}_2} - T$ -диаграммы состояния системы $\text{Co} - \text{Se}$ при температурах $640 - 1150^\circ\text{C}$ [2]

В работе [2] предложен участок $p_{\text{Se}_2} - T$ -диаграммы состояния системы кобальт - селен (рис. 228). Наиболее точно в этой работе исследованы кривые трехфазных равновесий с участием жидкости.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить $p - T$ -диаграмму состояния системы $\text{Co} - \text{Se}$ (рис. 229).

На диаграмме рис. 229 кривые 9 - 16 и 16 - 31 обозначают сублимацию и кипение чистого селена, а кривая 16 - 24 - его плавление. Аналогично этому кривые 7 - 11 и 11 - 12 обозначают сублимацию и кипение чистого кобальта, а кривая 11 - 37 - его плавление.

Точка 15 (температура 217°C , давление $\sim 0,5$ Па) соответствует положению четырехфазного равновесия $\text{CoSe}_2 \rightleftharpoons \text{Co} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 15 - 23 равновесия конденсированных фаз $\text{CoSe}_2 \rightleftharpoons \text{Co} \rightleftharpoons \text{Ж}_3$ фактически сливается с кривой плавления селена, а кривая 15 - 16 равновесия $\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$ вырождается в точку. Кривые 15 - 8 и 15 - 21 трехфазных равновесий $\text{CoSe}_2 \rightleftharpoons \text{Se} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{CoSe}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$ нанесены ориентировочно с учетом того, что растворимость кобальта в твердом и жидком селене очень мала и насыщенные растворы имеют лишь незначительную упругость пара селена.

Точка 21 (температура 938°C , давление $\sim 2 \cdot 10^5$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{CoSe}_2 \rightleftharpoons \text{CoSe}_{1,30} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$. Выходящая из этой точки кривая 21 - 28 равновесия конденсированных фаз $\text{CoSe}_2 \rightleftharpoons \text{CoSe}_{1,30} \rightleftharpoons \text{Ж}_3$ вертикальна. Кривая 21 - 22 трехфазного равновесия $\text{CoSe}_{1,30} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена по экспериментальным данным [2], а кривая 22 - 1 трехфазного равновесия $\text{CoSe}_2 \rightleftharpoons \text{CoSe}_{1,30} \rightleftharpoons \Gamma$ по экспериментальным данным [2, 4]. Данные этих работ удовлет-

ворительно согласуются при высоких температурах и несколько расходятся при температуре 700°C .

В точке 22 (температура 952°C , давление $\sim 2,5 \cdot 10^5$ Па) в равновесии находятся четыре фазы: $\text{CoSe}_{1,30} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$. Кривая 22 - 35 расщепления двух жидкостей нанесена ориентировочно, кривая 22 - 29 равновесия конденсированных фаз $\text{CoSe}_{1,30} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_3$ вертикальна, кривая 22 - 20 трехфазного равновесия $\text{CoSe}_{1,30} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена по экспериментальным данным [2].

Четырехфазное равновесие $\text{CoSe}_{1,13} \rightleftharpoons \text{CoSe}_{1,30} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ обозначено точкой 20 (температура $\sim 1050^\circ\text{C}$, давление $6 \cdot 10^3$ Па). Из этой точки выходит вертикальная кривая 20 - 33 равновесия конденсированных фаз $\text{CoSe}_{1,13} \rightleftharpoons \text{CoSe}_{1,30} \rightleftharpoons \text{Ж}_2$ и нанесенные по экспериментальным данным [2] кривые 20 - 4 и 20 - 19 - 18 трехфазных равновесий $\text{CoSe}_{1,13} \rightleftharpoons \text{CoSe}_{1,30} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{CoSe}_{1,13} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Последняя кривая имеет максимум по температуре в точке 19 (температура 1078°C , давление 10^3 Па). К этой точке проведена вертикальная касательная 19 - 34 конгруэнтного плавления $\text{CoSe}_{1,13}$.

Точка 18 (температура $\sim 970^\circ\text{C}$, давление 5 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{CoSe}_{1,03} \rightleftharpoons \text{CoSe}_{1,13} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 18 - 30, 18 - 5 и 18 - 17 - 10 трехфазные равновесия $\text{CoSe}_{1,03} \rightleftharpoons \text{CoSe}_{1,13} \rightleftharpoons \text{Ж}_2$; $\text{CoSe}_{1,03} \rightleftharpoons \text{CoSe}_{1,13} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{CoSe}_{1,03} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Последние две кривые нанесены по экспериментальным данным [2]. К кривой 18 - 17 - 10 в точке 17 температурного максимума проведена вертикальная касательная 17 - 32 конгруэнтного плавления $\text{CoSe}_{1,03}$.

В точке 10 (температура 910°C , давление $2 \cdot 10^{-2}$ Па) осуществляется четырехфазное равновесие $\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \text{CoSe}_{1,03} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$, а вдоль кривых 10 - 27, 10 - 6 и 10 - 13 - трехфазные равновесия: $\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \text{CoSe}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$; $\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \text{CoSe}_{1,03} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Последняя кривая заканчивается в точке 13 (температура 1448°C) четырехфазного равновесия $\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из точки 13, кроме кривой 13 - 10, выходят кривые трехфазных равновесий 13 - 36 ($\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$), 13 - 14 ($\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$)

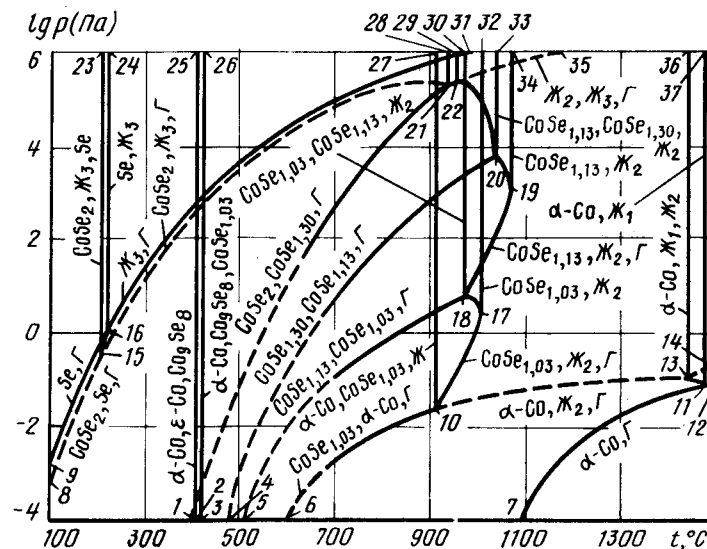


Рис. 229. $p - T$ -диаграмма состояния системы $\text{Co} - \text{Se}$

и 13 - 12 ($\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$). Нанесенная ориентировочно кривая 10 - 13 - 12 по аналогии с другими системами может иметь максимум по давлению. Общее давление этого равновесия у точки 10 определяется давлением паров селена, а у точки 12 - давлением паров кобальта.

Кривые 2 - 25 и 3 - 26 относятся к равновесиям конденсированных фаз $\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \varepsilon\text{-Co} \rightleftharpoons \text{Co}_9\text{Se}_8$ и $\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \text{Co}_9\text{Se}_8 \rightleftharpoons \text{CoSe}_{1,03}$. Последняя кривая при низком давлении пересекается с кривой 10 - 6 в точке четырехфазного равновесия $\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \text{Co}_9\text{Se}_8 \rightleftharpoons \text{CoSe}_{1,03} \rightleftharpoons \Gamma$.

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы показаны на рис. 230.

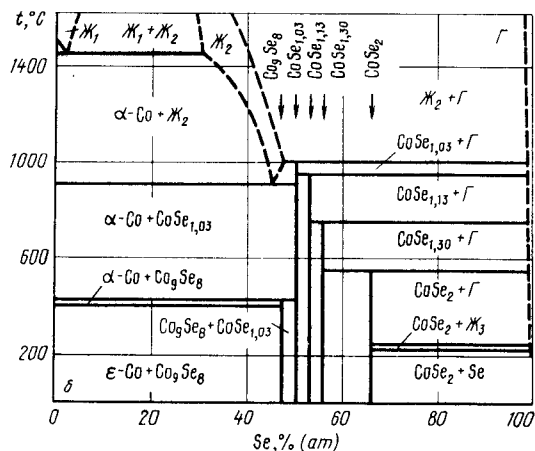
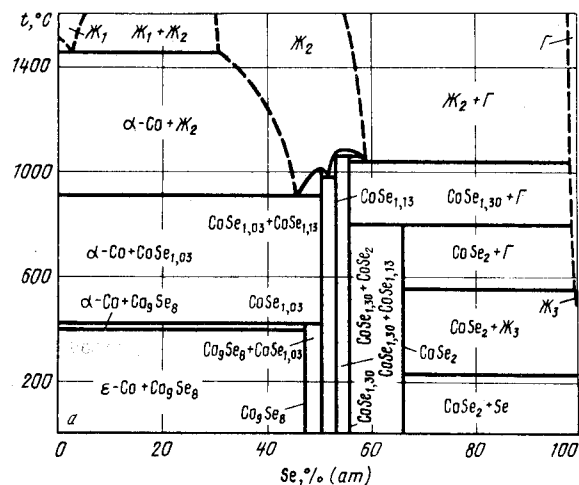


Рис. 230. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Co - Se при давлении 10^4 Па (а) и 1 Па (б)

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме десять кривых трехфазных равновесий: 15 - 23, 2 - 25, 3 - 26, 15 - 2, 1 - 21, 10 - 27, 18 - 30, 20 - 22, 20 - 33, 13 - 36. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 230, а десять горизонталей безвариантных реакций. Семь из них (точки пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривыми 15 - 23, 2 - 25, 3 - 26, 10 - 27, 18 - 30, 20 - 33, 13 - 36) относятся к равновесиям только конденсированных фаз и поэтому остались без изменения по сравнению с диаграммой рис. 225. При температуре 560 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 15 - 21 на p - T -диаграмме) CoSe_2 находится в равновесии с жидкостью и газом, представляющими собой практически чистый селен. При температуре 790 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 1 - 21 на p - T -диаграмме) CoSe_2 разлагается на $\text{CoSe}_{1,30}$ и газ, а при температуре 1040 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 20 - 22 на p - T -диаграмме) из $\text{CoSe}_{1,30}$ и газа образуется Ж_2 , содержащая ~ 59 % (ат.) Se.

На изобарном сечении при давлении 1 Па (рис. 230, б) также десять горизонталей безвариантных реакций, соответствующих десяти точкам пересечения изобары $p = 1$ Па с кривыми трехфазных равновесий: 15 - 23, 15 - 21, 2 - 25, 3 - 26, 1 - 21, 4 - 20, 5 - 18, 10 - 27, 10 - 17, 13 - 36. Горизонталю безвариантных реакций, соответствующие точкам пересечения с кривыми 15 - 23, 2 - 25, 3 - 26, 10 - 27 и 13 - 36, остались неизменными, так как в этих реакциях участвуют только конденсированные фазы. При температуре ~ 240 °С (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 15 - 21 на p - T -диаграмме) CoSe_2 находится в равновесии с Ж_3 и газом. При температурах 550, 750 и 850 °С (точки пересечения изобары $p = 1$ Па с кривыми 1 - 21, 4 - 20, 5 - 18 на p - T -диаграмме) селениды CoSe_2 , $\text{CoSe}_{1,30}$ и $\text{CoSe}_{1,13}$ последовательно разлагаются на селениды с меньшим содержанием селена и выделением газа. При температуре 1000 °С (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 10 - 17 на p - T -диаграмме) $\text{CoSe}_{1,03}$ разлагается на газ и Ж_2 , содержащую 48 % (ат.) Se.

Растворимость селена в Ж_2 при всех рассмотренных давлениях может быть оценена по термодинамическим данным, обзор которых содержится в [4].

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Co - Se при температуре 700 °С (рис. 231) включает в себя пять горизонталей безвариантных реакций, так как изотерма $t = 700$ °С пересекает на p - T -диаграмме пять кривых трехфазных

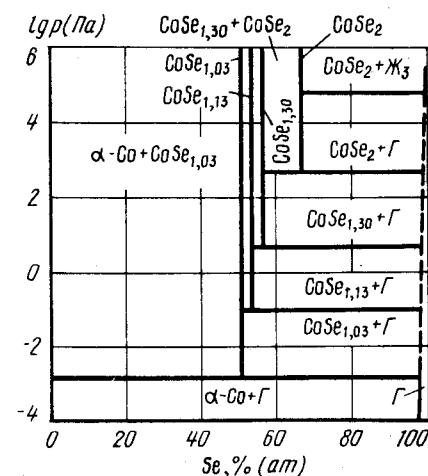


Рис. 231. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Co - Se при температуре 700 °С

равновесий: 15 – 21, 1 – 21, 4 – 20, 5 – 18 и 6 – 10. При давлении $6 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 700$ °С с кривой 1 – 21 на p – T -диаграмме) CoSe_2 находится в равновесии с Ж_3 и газом. При давлениях $5 \cdot 10^2$ Па, 5 Па, 0,1 Па (точки пересечения изотермы $t = 700$ °С с кривыми 1 – 21, 4 – 20 и 5 – 18) CoSe_2 , $\text{CoSe}_{1,30}$ и $\text{CoSe}_{1,13}$ последовательно разлагаются на селениды с меньшим содержанием селена и выделением газа. При давлении $2 \cdot 10^{-3}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 700$ °С с кривой 6 – 10 на p – T -диаграмме) $\text{CoSe}_{1,03}$ разлагается на газ и твердый раствор селена в α -Со.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 1: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Розельберга. – М.: Металлургия, 1970. – 456 с.
2. Noda Y., Igaki K. // Trans. Japan Inst. Metals. 1978. V. 9. P. 217 – 229.
3. Komarek K.L., Wessely K. // Monatshefte für Chemie. 1972. Bd 103. S. 896 – 916.
4. Jelinek H., Komarek K.L. // Monatshefte für Chemie. 1974. Bd 105. S. 689 – 711.

ХРОМ – ВОДОРОД

Растворимость водорода в хrome в зависимости от температуры и давления может быть выражена уравнениями [1]:

$$\lg c_{\text{H}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 3,59 - 1330/T \quad (600 - 730 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_{\text{H}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 1,99 - 3000/T \quad (730 - 1130 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Закон Сиверта в первом приближении справедлив до давления 10^7 Па. Установлено [2], что при атмосферном давлении до 600 °С растворимость водорода в хrome уменьшается с увеличением температуры, а затем увеличивается. В жидком хrome при 1903 °С и 10^5 Па растворяется $0,33\%$ Н (ат.).

Гидрид хрома с условной формулой CrH гомогенен, по крайней мере, в области $\text{CrH}_{0,93}$ – $\text{CrH}_{1,00}$ [4, 5]. Этот гидрид, имеющий г.п.у. решетку, устойчив только при высоких давлениях водорода.

Участок изобарного сечения диаграммы состояния системы $\text{Cr} - \text{H}$, прилегающий к температуре плавления хрома, при давлении 10^7 Па показан на рис. 232 [2].

На рис. 233 представлена p – T -диаграмма состояния системы $\text{Cr} - \text{H}$. Испарение чистого твердого и жидкого хрома на диаграмме не показано, так как оно происходит при существенно более низких давлениях, чем это показано на рис. 233. Из тройной точки чистого хрома выходят кривые 1 – 3 и 2 – 4. Кривая 2 – 4 представляет плавление чистого хрома, а кривая 1 – 3 – трехфазное равновесие $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Последняя кривая построена по экспериментальным данным работы [2].

Трехфазное равновесие $\text{CrH} \rightleftharpoons \text{Cr} \rightleftharpoons \text{Г}$ обозначено кривой 5 – 6. За равновесное давление газа в этой реакции было принято давление водорода при разложении CrH , которое, по мнению авторов работы [5], ближе к равновесному, чем давление водорода при образовании CrH (образование и разложение гидрида хрома сопровождается существенным гистерезисом по давлению и тем большим, чем ниже температура).

На p_{H_2} – T -диаграмме состояния системы $\text{Cr} - \text{H}$ (рис. 234) три области. Выше кривой 3 – 4 существует гидрид хрома; между кривыми 3 – 4 и 1 – 2 твердый раствор водорода в хrome; правее кривой 1 – 2 жидкий раствор водорода в хrome.

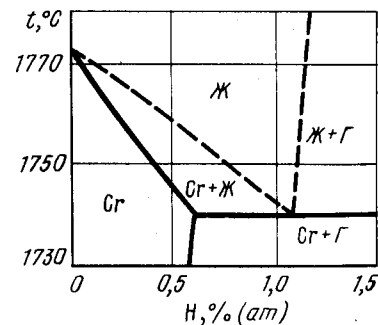


Рис. 232. Участок изобарного сечения диаграммы состояния системы $\text{Cr} - \text{H}$ при давлении 10^7 Па [2]

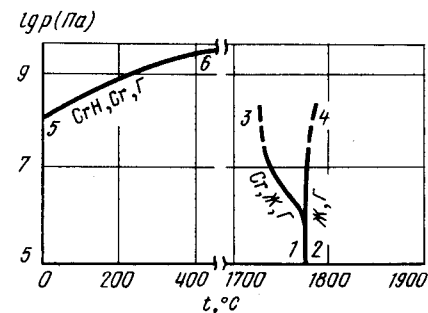


Рис. 233. p – T -диаграмма состояния системы $\text{Cr} - \text{H}$

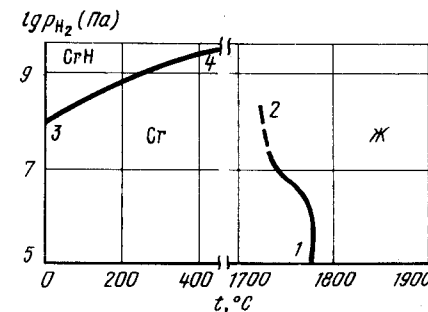


Рис. 234. p_{H_2} – T -диаграмма состояния системы $\text{Cr} - \text{H}$ ($p_{\text{общ}} \geq 10^{10}$ Па)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мазеев А.А., Аварбэ Р.Г., Вильк Ю.Н. // ЖФХ. 1968. Т. 32. № 3. С. 641 – 643.
2. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П., Долженков В.И. // ДАН УССР. 1981. № 3. С. 88 – 90.
3. Weinstein M., Elliott J.F. // Trans. AIME. 1963. V. 227. P. 285 – 288.
4. Baranowski K., Wojarski E. // Roczn. Chem. 1972. V. 46. P. 525 – 530.
5. Понятовский Е.Г., Белаш И.Т. // ДАН СССР. 1976. Т. 229. № 5. С. 1171 – 1173.

ХРОМ – АЗОТ

Растворимость азота в хроме в зависимости от температуры и давления выражается уравнением [1 – 4]

$$\lg c_N [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{N_2} - 0,96 - 1410/T \quad (800 - 1400 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Максимальная растворимость азота в твердом хроме по данным различных работ [2 – 5] приведена на рис. 235. Для максимальной растворимости можно рекомендовать уравнения [5]:

$$\lg c_{N, \max} [\% (\text{ат.})] = 4,43 - 7250/T \quad (800 - 1320 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_{N, \max} [\% (\text{ат.})] = 1,62 - 4130/T \quad (400 - 900 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

В жидком хроме в широком интервале давления азота и его содержания в растворе последние подчиняются закону Сиверта [6 – 9], хотя в некоторых работах [10 – 13] отмечено отклонение от этого закона. Константы уравнения температурной зависимости растворимости азота в жидком хроме при $p_{N_2} = 10^5$ Па приведены в табл. 19.

Изотермы растворимости азота в жидком хроме, характеризующие отклонение от закона Сиверта, приведены на рис. 236 [12 – 14].

В системе Cr – N установлено существование нитрида Cr_2N (β -фаза), имеющего гексагональную структуру с параметрами: $a = 0,4806 + 0,4760$ нм, $c = 0,4479 + 0,4438$ нм [10]; нитрида CrN (δ -фаза), имеющего кубическую решетку с параметром $a = 0,4148$ нм [10], и предполагается существование при высоких давлениях азота нитрида CrN_2 .

Равновесное давление азота при диссоциации нитридов Cr_2N и CrN показано на рис. 237 [2, 4, 19 – 22], для аналитических выражений этих зависимостей могут быть использованы уравнения [19]:

$$\lg p_{N_2} (\text{Па}) = -11680/T + 10,79,$$

$$\lg p_{N_2} (\text{Па}) = -10620/T + 13,03.$$

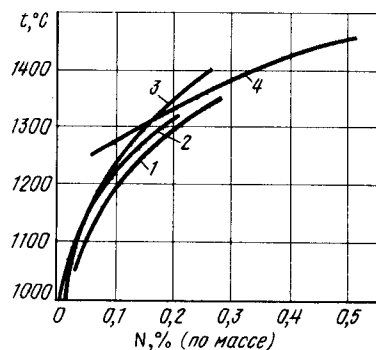


Рис. 235. Максимальная растворимость азота в твердом хроме по данным: 1 – [3]; 2 – [5]; 3 – [2]; 4 – [4]

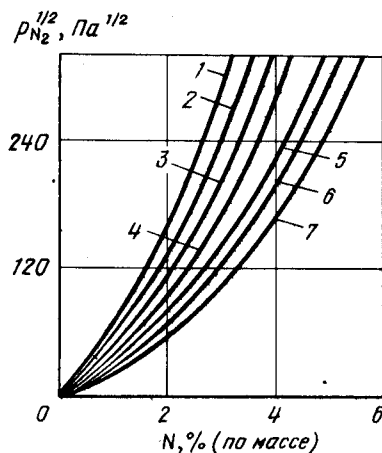


Рис. 236. Изотермы растворимости азота в жидком хроме [12 – 14], $^\circ\text{C}$: 1 – 2300; 2 – 2200; 3 – 2100; 4 – 2000; 5 – 1780; 6 – 1750; 7 – 1700

220

Таблица 19. Константы уравнения $\lg c_N [\% (\text{по массе})] = -A/T + B$ температурной зависимости растворимости азота в жидком хроме ($p_{N_2} = 10^5$ Па)

A	B	Интервал температур, $^\circ\text{C}$	Источник
3250	0,870	1827–2107	[7]
1660	0,278	1600–1750	[15]
3750	1,030	–	[16]
2640	0,598	1900–2000	[6]
2660	0,601	1600–1898	[10]
3770	1,166	1600–1700	[17]
2100	0,497	1630–1750	[8]
4350	1,930	1550–1670	[9]
2950	0,755	1700–2215	[18]

Изотермы растворимости азота в пределах области гомогенности β -фазы показаны на рис. 238 [23, 24].

Фазовые соотношения в системе Cr – N характеризует рис. 239, который, по данным [25], можно интерпретировать как изобарное сечение при давлении $(1 - 3) \cdot 10^5$ Па. По данным [25], эвтектическая температура между хромом и Cr_2N составляет $1640 \text{ } ^\circ\text{C}$, по данным [22], $1600 \text{ } ^\circ\text{C}$, по данным [12], $\sim 1584 \text{ } ^\circ\text{C}$. Предпочтение, вероятно, следует отдать данным [25].

Пределы области гомогенности β -фазы при температурах $900 - 1350 \text{ } ^\circ\text{C}$ нанесены пунктирными линиями на рис. 238, нижний предел области гомогенности δ -фазы

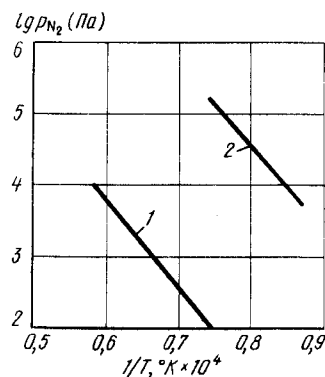


Рис. 237. Равновесное давление азота при диссоциации нитридов Cr_2N (1) и CrN (2) [2, 4, 19 – 22]

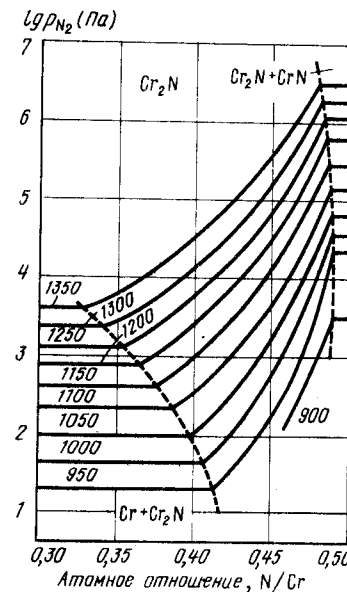


Рис. 238. Изотермы растворимости азота в β -фазе [23, 24]

221

(CrN) составляет при 915,982 и 1045 °С соответственно 21,14; 21,05 и 20,91 % N (по массе) [19]. При атмосферном давлении оба нитрида при нагревании разлагаются с выделением азота. При высоких температурах и давлениях азота предполагается возможность конгруэнтного плавления CrN [12].

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют представить $p - T$ -диаграмму состояния системы Cr - N в области температур 800 - 2000 °С и давления $10^{-3} - 10^{+6}$ Па (рис. 240) [26].

Кривые 1 - 2, 2 - 3 и 2 - 9 рис. 240 относятся к сублимации, кипению и плавлению чистого хрома. Температура плавления хрома принята равной 1875 °С, давление пара заимствовано из работы [27].

Кривая 4 - 5 представляет трехфазное равновесие $Cr_2N \rightleftharpoons Cr \rightleftharpoons \Gamma$. В интервале температур 900 - 1350 °С эта кривая построена по экспериментальным данным [23, 24], а за пределом этого интервала - по приведенному выше уравнению температурной зависимости равновесного давления азота над смесью Cr + Cr_2N . В связи с тем что давление паров хрома при рассматриваемых температурах на три-четыре порядка ниже давления азота над нитридом Cr_2N и на семь-восемь порядков ниже давления азота над CrN, принято, что равновесная газовая фаза состоит практически из одного азота. Кривая трехфазного равновесия $Cr_2N \rightleftharpoons Cr \rightleftharpoons \Gamma$ заканчивается в точке 5 четырехфазного равновесия $Cr_2N \rightleftharpoons Cr \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, положение которой на диаграмме определяется пересечением кривой 4 - 5 и вертикальной линии 5 - 8 равновесия трех конденсированных фаз $Cr \rightleftharpoons Cr_2N \rightleftharpoons \text{Ж}$. Температура этого равновесия согласно работе [25] принята равной 1640 °С. Из точки 5 выходят также кривые трехфазных равновесий 5 - 10 ($Cr_2N \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 5 - 2 ($Cr \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). О первой из этих кривых известно, что, кроме точки 5, она проходит через точку с координатами: температура 1740 °С, давление 10^5 Па [25]. Кривая равновесия $Cr \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена между точками 5 и 2 ориентировочно.

Кривая 6 - 7 отвечает положению трехфазного равновесия $Cr_2N \rightleftharpoons CrN \rightleftharpoons \Gamma$. Эта кривая в интервале температур 900 - 1050 °С построена по экспериментальным данным [19], за рамками этого интервала она экстраполирована по приведенному выше уравнению температурной зависимости давления диссоциации CrN.

Экспериментальных данных о равновесии с участием нитрида CrN_2 нет. Можно

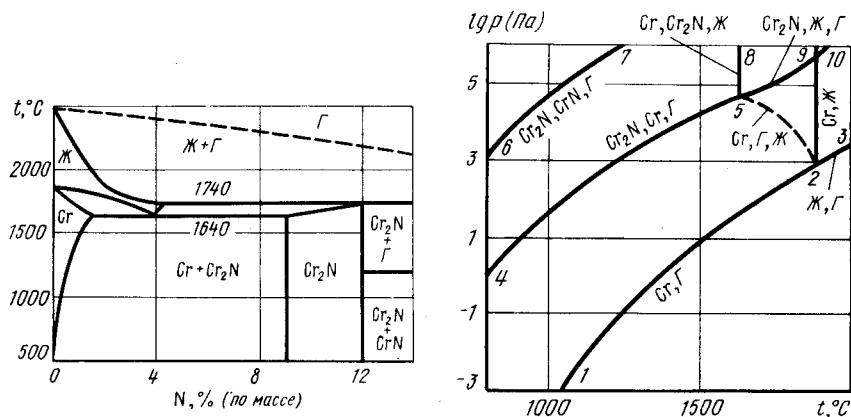


Рис. 239. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Cr - N при давлении $(1 - 3) \cdot 10^5$ Па [25]

Рис. 240. $p - T$ -диаграмма состояния системы Cr - N [26]

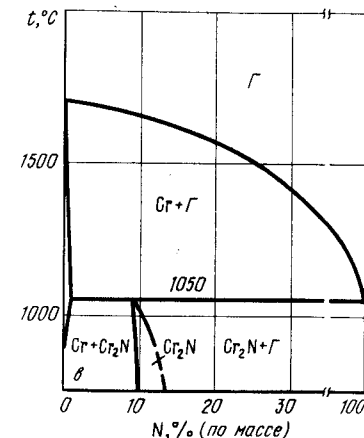
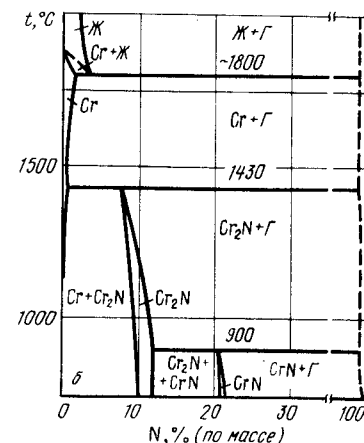
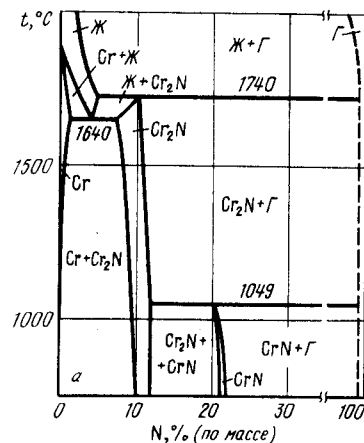


Рис. 241. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Cr - N при давлении 10^5 Па (а), 10^4 Па (б) и 10^2 Па (в)

полагать, что если существование этой фазы и будет подтверждено, то на $p - T$ -диаграмме кривые равновесия с участием этой фазы будут расположены при более низких температурах или более высоких давлениях, чем те, которыми ограничена диаграмма рис. 240.

Характерные изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния Cr - N показаны на рис. 241 и 242.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме рис. 240 линии трехфазного равновесия 6 - 7, 5 - 8 и 5 - 10. Поэтому на изобарном сечении рис. 241, а три горизонтали трехфазных реакций. Это сечение аналогично диаграмме рис. 239, если на последнем внести поправки в температуры превращения $Cr_2N \rightleftharpoons CrN \rightleftharpoons \Gamma$ и границы областей гомогенности Cr_2N и CrN. Температура превращения $Cr_2N \rightleftharpoons CrN \rightleftharpoons \Gamma$ (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 6 - 7 на $p - T$ -диаграмме) составляет 1049 °С [23]. Нижний предел области гомогенности β -фазы обозначен пунктирной линией на рис. 238, а верхний предел области гомогенности этой фазы определяет-

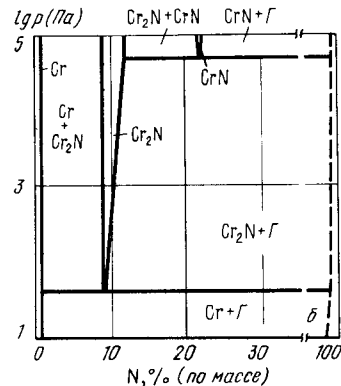
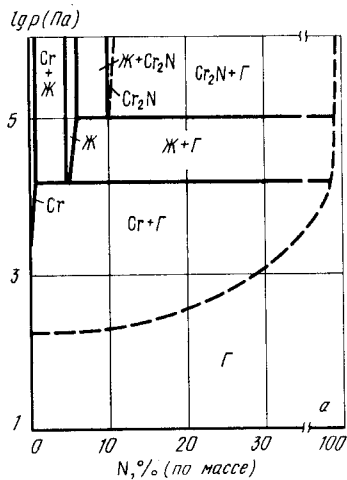


Рис. 242. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Cr - N при температуре 1740 °C (а) и 1000 °C (б)

ся точками пересечения изобары $p = 10^5$ Па с изотермами рис. 238. Область гомогенности δ -фазы изображена по данным работы [23].

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 6 - 7, 4 - 5 и 5 - 2. На изобарном сечении рис. 241, б нитрид хрома CrN разлагается на Cr_2N и газ при температуре 900 °C (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 6 - 7 на p - T -диаграмме). Область гомогенности CrN несколько уже, чем на рис. 241, а. При температуре 1430 °C (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 4 - 5 на p - T -диаграмме) Cr_2N разлагается на твердый раствор азота в хrome и газ. Максимальная растворимость азота в Cr_2N между температурами 900 - 1430 °C определяется точками пересечения изобары $p = 10^4$ Па с изотермами рис. 238. При температуре ~ 1800 °C (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 5 - 2 на p - T -диаграмме) на диаграмме из твердого раствора и газа образуется жидкий раствор азота в хrome. Нижняя граница области гомогенности Cr_2N и растворимость азота в твердом хrome на рис. 241, а и 241, б одинаковы, так как равновесное давление над ними меньше 10^4 Па.

На изобарном сечении при $p = 10^2$ Па всего одна горизонталь безвариантной реакции. При температуре 1050 °C (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 4 - 5 на p - T -диаграмме) нитрид Cr_2N , содержащий 9 % N (по массе), разлагается на твердый раствор азота в хrome и газ. При температуре 1050 °C растворимость азота в Cr_2N определяется точками пересечения изобары $p = 10^2$ Па с изотермами рис. 238.

На изотермическом сечении при температуре 1740 °C (рис. 242, а) две безвариантные реакции. Равновесные давления этих реакций соответствуют точкам пересечения изотермы $t = 1740$ °C с кривыми 5 - 9 и 5 - 2 на p - T -диаграмме. Разложение нитрида хрома Cr_2N на газ и жидкость происходит при давлении 10^5 Па, а разложение жидкости на твердый раствор азота в хrome и газ при давлении $\sim 1,5 \cdot 10^4$ Па. В трехфазном равновесии $Cr_2N \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ участвует Cr_2N , содержащий ~ 10 % N (по массе). Жидкость, участвующая в трехфазном равновесии $Ж \rightleftharpoons Cr \rightleftharpoons Г$, содержит 4,5 % (по массе) N, с увеличением давления до 10^5 Па растворимость азота в жидкости задается изотермой рис. 236.

Изотерма $t = 1000$ °C пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазного равновесия 6 - 7 ($Cr_2N \rightleftharpoons CrN \rightleftharpoons Г$) и 4 - 5 ($Cr_2N \rightleftharpoons Cr \rightleftharpoons Г$) при давлениях $5 \cdot 10^4$ Па и 40 Па соответственно. При этих значениях на изотермическом сечении рис. 242, б две

горизонтали безвариантных равновесий. Область твердого раствора азота в хrome при температуре 1000 °C очень мала. Максимальная растворимость составляет $\sim 0,02$ % (по массе) и достигается уже при давлении 40 Па. Состав нитрида Cr_2N , находящегося при температуре 1000 °C в равновесии с жидкостью и газом, соответствует содержанию ~ 9 % (по массе). Максимальная растворимость азота в Cr_2N при давлениях между 40 Па и $5 \cdot 10^4$ Па задается изотермой $t = 1000$ °C рис. 238. Нитрид хрома CrN , находящийся в равновесии с Cr_2N и газом, содержит 21,02 % (по массе) N.

На рис. 243 представлена p_{N_2} - T -диаграмма состояния системы Cr - N, ниже

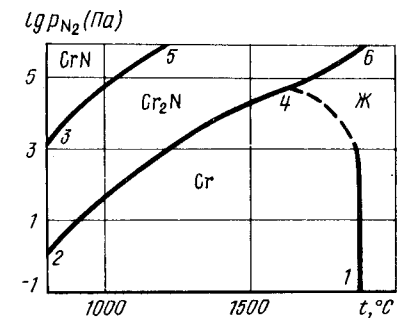


Рис. 243. p_{N_2} - T -диаграмма состояния системы Cr - N ($p_{общ} \geq 10^6$ Па)

кривых 2 - 4 и 4 - 1 находится область существования твердых растворов азота в хrome, правее кривых 4 - 6 и 4 - 1 - область жидких растворов азота в хrome. Между кривыми 2 - 4 - 6 и 3 - 5 стабилен нитрид Cr_2N , а выше кривой 3 - 5 - нитрид CrN .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гехардт Е.-Газы и углерод в металлах. - М.: Metallurgia, 1980. - 711 с.
2. Seybolt A.U., Oriani R.A. // J. Metals. 1956. V. 8. P. 556 - 562.
3. Mills T. // J. Less-Common Metals. 1971. V. 23. P. 317 - 324.
4. Савостьянова Н.Н., Томилин И.А. - В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. Вып. 36. - М.: Metallurgia, 1964. С. 76 - 79.
5. Caplan D., Fraser M.J., Burr A.A. - Ductile Chromium AMS Metals Park, Ohio, 1957. P. 96.
6. Wada M., Gunji K., Wada T. // Trans. Iron and Steel Inst. Japan. 1968. V. 8. № 5. P. 329.
7. Горохов Г.Ф., Григоренко Г.М., Лакомский В.И., Поморин Ю.М. - В сб.: Методы определения газов в металлах в сплавах. - М.: МДНТП, 1971. С. 65.
8. Brick R.M., Creevy J.A. // Stahl und Eisen. 1940. Bd 60. S. 1114; Metall. Technol. 1940. V. 7. P. 1165.
9. Глюзицкий Б.Д., Козина И.Н., Ревякин А.В., Самарин А.М., Фридман А.Г. // Технология легких сплавов. 1972. № 2. С. 118 - 121.
10. Humbert J.C., Elliott J.F. // Trans. AIME. 1960. V. 218. P. 1976.
11. Курочкин К.Т., Гельд П.В., Явойский В.И. // ДАН СССР. 1952. Т. 84. № 2. С. 329.
12. Tsu Y., Saito T., Sakuma Y. // J. Jap. Inst. Metals. 1979. V. 43. P. 71 - 80.
13. Ishii F., Iguchi Y., Ban-Ja S. // J. Iron and Steel Inst. Japan. 1983. V. 69. № 8. P. 913 - 920.
14. Ishii F., Iguchi Y., Ban-Ja S. // Trans. Iron Steel Inst. Japan. 1986. V. 26. № 6. P. 128 - 132.
15. Мозговой В.С., Самарин А.М. // ДАН СССР. 1950. Т. 74. № 4. С. 729; Изв. АН СССР. ОМП. 1950. № 10. С. 1529.

16. Saito T. // Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A. 1949. V. 1. P. 419.
 17. Wentrup H., Reiff O. // Arch. Eisenhüttenwesen. 1949. Bd 20. № 11/12. S. 359.
 18. Калинин Н.Н., Волохов В.П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 1. С. 18 – 21.
 19. Mills T. // J. Less-Common Metals. 1970. V. 22. P. 373 – 381.
 20. Schwerstfeger K. // Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 1432 – 1438.
 21. Mills T. // Aust. Aeronaut. Res. Lab. Met. Rep. 1967. V. 68. P. 7.
 22. DeLuca J.P., Leitnaker J.M. // J. Amer. Ceram. Soc. 1973. V. 56. P. 126 – 129.
 23. Mills T. // J. Less-Common Metals. 1972. V. 26. P. 223 – 234.
 24. Kotlar A., Achour M., Dode M. // Rev. Chimie minérale. 1973. V. 10. P. 651 – 659.
 25. Свечников Б.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г., Мартынюк Э.Л. – В кн.: Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1971. С. 135 – 138.
 26. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. – М.: Metallurgia, 1975. – 295 с.
 27. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Met. Quart. 1984. V. 23. № 3. P. 309 – 313.

ХРОМ – КИСЛОРОД

Растворимость кислорода в твердом хrome очень незначительна и в зависимости от температуры и давления кислорода определяется уравнением [1]

$$\lg c_{O} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{O_2} - 3,96 + 11600/T \quad (1100 - 1500 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Предельная растворимость кислорода в хrome составляет [1]

$$\lg c_{O, \text{max}} [\% (\text{ат.})] = 3,09 - 7900/T \quad (1100 - 1500 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

В системе Cr – O обнаружены оксиды CrO, Cr₃O₄, Cr₂O₃, CrO₂, Cr₂O₅, Cr₂O₁₂, Cr₃O₈, CrO₃ [2 – 4]. Кристаллическая структура наиболее изученных из этих оксидов представлена в табл. 20.

Таблица 20. Кристаллическая структура оксидов хрома

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм			Источник
		a	b	c	
CrO	Кубич.	0,412	–	–	[5]
Cr ₃ O ₄	Тетрагон.	0,62026	–	0,75386	[6]
Cr ₂ O ₃	Гексагон.	0,49607	–	1,3599	[7]
Cr ₂ O ₅	Тетрагон.	0,948	–	0,516	[6]
CrO ₂	"	0,4421	–	0,2916	[8]
CrO ₃	Ромбич.	0,4789	0,8557	0,5743	[8]

Среди всех оксидов хрома равновесные условия существования подробно изучены только для Cr₃O₄ и Cr₂O₃.

Равновесный газ над CrO₃ в основном состоит из полимерных молекул CrO₃. При испарении Cr₂O₃ основными видами атомов и молекул в газовой фазе являются Cr, CrO, CrO₂, O₂, O [9 – 12]. Температурная зависимость парциального давления пара главных компонентов газовой фазы выражается уравнениями [12]:

$$\lg p_{Cr} (\text{Па}) = -27350/T + 13,77 \quad (1417 - 1657 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{CrO} (\text{Па}) = -23256/T + 10,55 \quad (1547 - 1747 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{CrO_2} (\text{Па}) = -30789/T + 14,14 \quad (1567 - 1737 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Несмотря на то что область гомогенности Cr₂O₃ очень узкая, равновесное давление кислорода в ее пределах при одних и тех же температурах изменяется почти на десять порядков [13] (рис. 244).

Проекция линий максимальной растворимости системы Cr – Cr₂O₃ на плоскость температура – состав представлена на рис. 245 [1, 14].

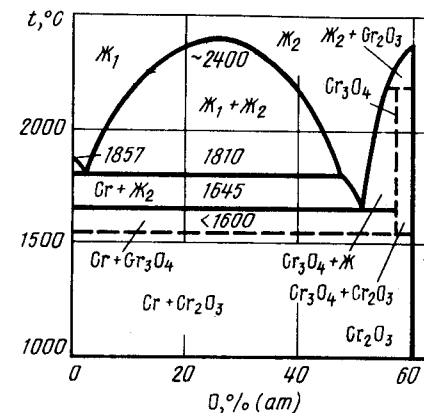
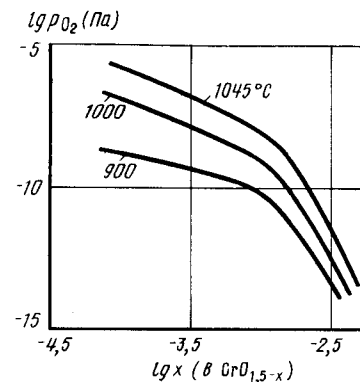


Рис. 244. Зависимость равновесного парциального давления кислорода над Cr₂O₃ от степени его нестехиометрии [13]

Рис. 245. Проекция линий максимальной растворимости системы Cr – Cr₂O₃ на плоскость температура – состав [14, 15]

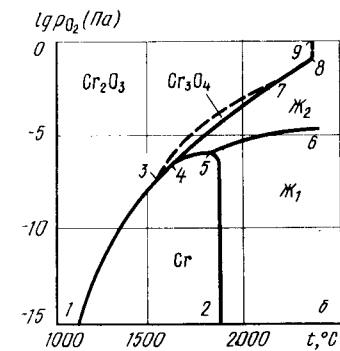
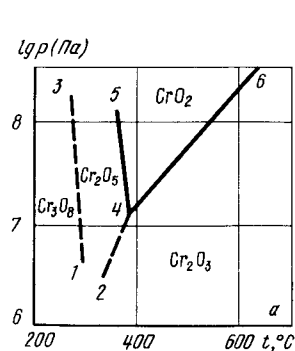


Рис. 246. p_{Cr} – T-диаграмма состояния системы Cr – O в области температур 200 – 600 °C и давлений 10⁶ – 10⁹ Па [2, 3] (а), температур 1000 – 2500 °C и давлений 1 – 10⁻¹⁵ Па [14] (б)

Построение p – T -диаграммы состояния системы Cr – O в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия надежных данных об общем давлении над конденсированными фазами. Для построения p_{O_2} – T -диаграммы состояния такие данные есть. На рис. 246, а p_{O_2} – T -диаграмма состояния представлена для участка Cr_2O_3 – Cr_3O_8 [2, 3], а на рис. 246, б – для участка Cr – Cr_2O_3 . Последняя диаграмма, построенная по данным работы [14], дополнена областью существования Cr_3O_4 , заключенной между кривыми 3 – 7, 7 – 4 и 4 – 3.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гёбхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. – М.: Metallurgia, 1980. – 711 с.
2. Roy R. // Bull. Soc. Chim. France. 1965. P. 1065.
3. White W.B., Roy R. // Bull. Amer. Ceram. Soc. 1963. V. 42. P. 203.
4. Wilhelm K.A., Jonsson O. // Acta Chem. Scand. 1958. V. 12. P. 1532 – 1533.
5. Guerreschi L., Romita R. // Ric. Sci. Rend. Ser. A. 1963. V. 3. P. 513 – 519.
6. Hook R.E., Garret H.J., Adair A.M. // Trans. AIME. 1963. V. 227. P. 145 – 150.
7. Newnham R.E., Haan Y.M. // Krist. 1962. Bd 117. S. 235 – 237.
8. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Metallurgia, 1969. – 455 с.
9. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. – 342 с.
10. Wang K., Dreger L.H., Dadare V.V., Margrave J.L. // J. Amer. Ceram. Soc. 1960. V. 43. P. 509.
11. Crimley R.T., Burns R.P., Inghram M.G. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 684.
12. Чижиков Д.М., Цветков Ю.В., Казенас Е.К., Тагиров В.К. // ЖФХ. 1972. Т. 46. № 2. С. 806 – 807.
13. Matsui T., Naito K. // J. Nucl. Mater. 1985. V. 136. P. 78 – 82.
14. Block-Bolten A., Sadoway D.R. // Metal. Trans. 1983. V. 14B. P. 231 – 237.

ХРОМ – ФОСФОР

Растворимость фосфора в твердом хrome не обнаружено. В системе образуются фосфиды Cr_3P (тетрагональная решетка с параметрами: $a = 0,9185$ нм, $c = 0,4560$ нм); $Cr_{12}P_7$; CrP (ромбическая решетка с параметрами: $a = 0,5362$ нм, $b = 0,3113$ нм, $c = 0,6018$ нм); CrP_2 . Участок проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав приведен на рис. 247 [1 – 3].

Равновесный газ над сплавами системы Cr – P состоит в основном из молекул P_4 и P_2 , причем парциальное давление последних, по данным [3], является преобладающим. Над двухфазными сплавами Cr + Cr_3P заметный вклад в общее давление вносят пары хрома.

Равновесное давление газа над двухфазными сплавами CrP + $Cr_{12}P_7$, $Cr_{12}P_7$ + Cr_3P и Cr_3P + Cr при температурах соответственно 921 – 1206, 1148 – 1268 и 1270 – 1495 °C измерено в работе [3] (рис. 248). Для давления фосфора над сплавами CrP + CrP_2 предложена зависимость [4]

$$\lg p \text{ (Па)} = -6900/T + 12,017.$$

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить p – T -диаграмму состояния системы Cr – P (рис. 249).

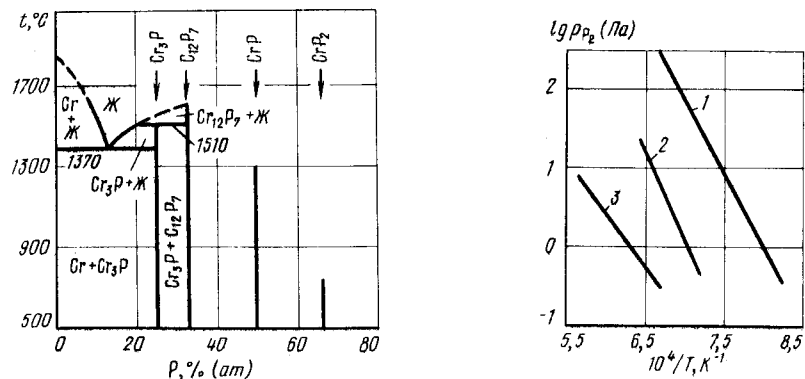


Рис. 247. Участок проекции линий максимальной растворимости системы Cr – P на плоскость температура – состав [1 – 3]

Рис. 248. Равновесное давление P_2 над двухфазными сплавами CrP + $Cr_{12}P_7$ (1), $Cr_{12}P_7$ + Cr_3P (2) и Cr_3P + Cr (3) [3]

На диаграмме рис. 249 кривые 4 – 7 и 7 – 9 обозначают сублимацию и кипение чистого хрома, а кривая 7 – 17 – его плавление. В точке 5 (температура 1370 °C, давление ~7 Па) осуществляется четырехфазное равновесие $Cr_3P \rightleftharpoons P \rightleftharpoons Cr \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 5 – 14 равновесия конденсированных фаз вертикальна. Кривая 5 – 3 равновесия $Cr_3P \rightleftharpoons Cr \rightleftharpoons \Gamma$ построена по экспериментальным данным [3]. Кривая 5 – 6 равновесия $Cr_3P \rightleftharpoons Cr \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена в предположении, что участок линии 3 рис. 248, расположенный при температуре выше 1370 °C, относится не к равновесию Cr_3P с твердым раствором на основе хрома, а к равновесию Cr_3P с жидким раствором на основе хрома. Кривая 5 – 8 равновесия $Cr \rightleftharpoons Cr \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена ориентировочно. Ее участок, прилегающий к точке 5, определяется давлением паров фосфора, а прилегающий к точке 7 – давлением паров хрома.

Точка 6 (температура 1510 °C) обозначает положение четырехфазного равновесия $Cr_{12}P_7 \rightleftharpoons Cr_3P \rightleftharpoons Cr \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 6 – 15, 6 – 9 – 10 и 6 – 2 – трехфазные равно-

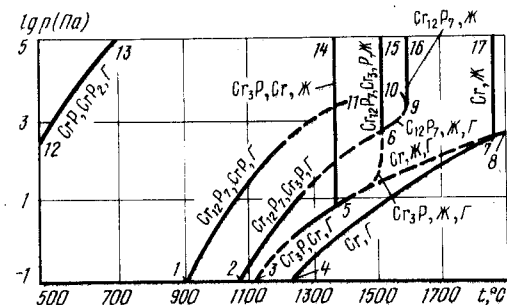


Рис. 249. p – T -диаграмма состояния системы Cr – P

весия $\text{Cr}_{12}\text{P}_7 \rightleftharpoons \text{Cr}_3\text{P} \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\text{Cr}_{12}\text{P}_7 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{Cr}_{12}\text{P}_7 \rightleftharpoons \text{Cr}_3\text{P} \rightleftharpoons \text{P}$. Последняя кривая при температурах ниже 1268°C нанесена по экспериментальным данным [3]. Кривая 6 – 9 – 10 имеет максимум по температуре. В точке 9 этого максимума к кривой проведена вертикальная касательная 9 – 16 конгруэнтного плавления Cr_{12}P_7 .

Кривая 1 – 11 трехфазного равновесия $\text{Cr}_{12}\text{P}_7 \rightleftharpoons \text{CrP} \rightleftharpoons \Gamma$ при температурах ниже 1206°C нанесена по данным [3], а кривая 12 – 13 трехфазного равновесия $\text{CrP} \rightleftharpoons \text{CrP}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ – по данным [4].

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы приведены на рис. 250.

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p – T -диаграмме пять кривых трехфазных равновесий: 12 – 13, 1 – 11, 5 – 14, 6 – 15 и 6 – 9. Поэтому на изобарном сечении рис. 250, а пять горизонтальных безвариантных реакций. Эвтектическая реакция $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}_3\text{P} \rightleftharpoons \text{Ж}$ при температуре 1370°C и перитектическая реакция $\text{Cr}_3\text{P} \rightleftharpoons \text{Cr}_{12}\text{P}_7 \rightleftharpoons \text{Ж}$ при температуре 1510°C (точки пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривыми 5 – 14 и 6 – 15 на p – T -диаграмме) остались без изменения по отношению к диаграмме рис. 247, так как в этих реакциях принимают участие только конденсированные фазы. При температуре 500°C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 12 – 13 на p – T -диаграмме) CrP_2 разлагается на CrP и газ. При температуре 1320°C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 1 – 11 на p – T -диаграмме) CrP разлагается на Cr_{12}P_7 и газ, а при температуре $\sim 1250^\circ\text{C}$ (точка пересечения с кривой 6 – 9 на p – T -диаграмме) Cr_{12}P_7 разлагается на жидкость, содержащую $\sim 28\%$ (ат.) P и газ. При давлении 10^3 Па в системе Cr – P уже нет конгруэнтно плавящихся фосфидов.

На изобарном сечении рис. 250, б шесть горизонталей безвариантных реакций в соответствии с шестью точками пересечения изобары $p = 10$ Па с кривыми 1 – 11, 2 – 6, 5 – 14, 5 – 6, 5 – 7 и продолжением кривой 12 – 13. По сравнению с диаграммами рис. 247 и 250, а неизменной осталась лишь эвтектическая реакция $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}_3\text{P} \rightleftharpoons \text{Ж}$. При температурах 360, 1020 и 1250°C (точки пересечения изобары $p = 10$ Па с кривыми 3 – 13, 1 – 11 и 2 – 6 на p – T -диаграмме) CrP_2 , Cr_{12}P_7 и CrP разлагаются на газ и менее богатые фосфором фосфиды. При температуре 1400°C (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 5 – 6 на p – T -диаграмме) Cr_3P разлагается на газ и жидкость. Последняя при чуть более высокой температуре (точка

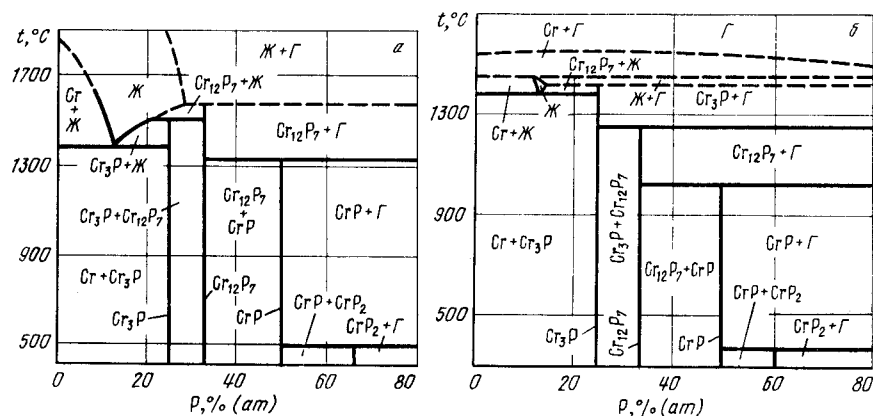


Рис. 250. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Cr – P при давлении 10^3 Па (а) и 10 Па (б)

пересечения изобары с кривой 5 – 7 на p – T -диаграмме) разлагается на газ и твердый раствор фосфора в хrome. При давлении 10 Па область существования жидкости ограничена очень узкими рамками температуры и давления.

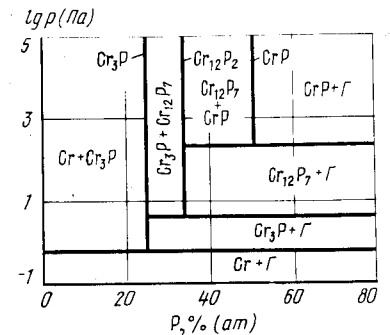


Рис. 251. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cr – P при температуре 1200°C

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы Cr – P при температуре 1200°C (рис. 251) три горизонтали безвариантных реакций, соответствующих равновесиям $\text{Cr}_{12}\text{P}_7 \rightleftharpoons \text{CrP} \rightleftharpoons \Gamma$, $\text{Cr}_{12}\text{P}_7 \rightleftharpoons \text{Cr}_3\text{P} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{Cr}_3\text{P} \rightleftharpoons \text{Cr} \rightleftharpoons \Gamma$. Давление этих реакций определяется точками пересечения изотермы $t = 1200^\circ\text{C}$ с кривыми 1 – 11, 2 – 6 и 3 – 5 на p – T -диаграмме.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 1488 с.
2. Baurecht H.E., Boller H., Nowotny H. // Monatsh. Chemie. 1971. Bd 102. S. 373.
3. Myers C.E., Kisacky G.A., Klingert J.K. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 236 – 238.
4. Ван Фрезер. Фосфор и его соединения / Пер. с англ.; под ред. А.И. Шершевского. – М.: ИЛ, 1962. – 687 с.

ХРОМ – СЕРА

Растворимость S в твердом Cr очень мала. При комнатной температуре в системе существуют шесть сульфидов: $\text{Cr}_{1,03}\text{S}$ (моноклинная решетка), Cr_7S_8 (тригональная решетка), Cr_5S_6 (тригональная решетка), Cr_3S_4 (моноклинная решетка), $\text{Cr}_{0,7}$ (тригональная решетка), Cr_2S_3 (ромбоэдрическая решетка) [1, 2]. При температуре выше $\sim 940^\circ\text{C}$ из этих сульфидов равновесными остаются только Cr_{1-x}S , $\text{Cr}_{0,7}\text{S}$ и Cr_2S_3 . Фазовые переходы в системе Cr – S иллюстрирует проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав, предложенная в работе [2] (рис. 252).

Равновесный газ над сульфидами хрома состоит из молекул S_2 и атомов хрома. Основную часть общего давления в большинстве случаев составляют пары серы.

Равновесное давление серы над сплавами с 50 – 60 % (ат.) S измерено в работах [3 – 5]. Наиболее полные из этих данных [3] приведены на рис. 253. Фазовые границы, обозначенные на этом рисунке, взяты из более поздней работы [2]. В рабо-

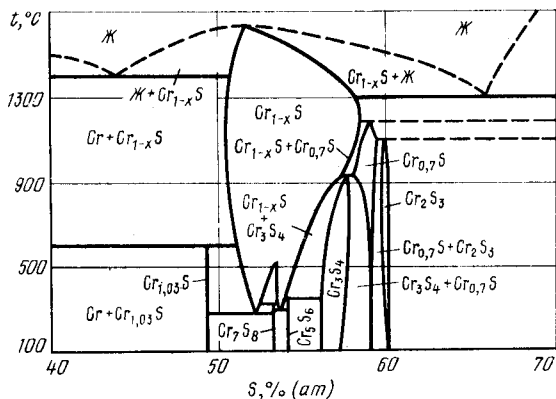


Рис. 252. Проекция линий максимальной растворимости системы Cr - S на плоскость температура - состав [2]

те [3] указано, что уменьшение массы всех сульфидов в процессе испарения вызвано испарением серы. Однако обращает внимание, что при температурах 916 - 1091 °C давление паров S_2 в двухфазной области (Cr + $Cr_{1-x}S$) меньше равновесного давления пара над чистым хромом [6, 7]. Такое положение можно объяснить, только предположив, что существует конгруэнтно испаряющийся состав сульфида $Cr_{1-x}S$, который обладает минимальным для всей системы Cr - S давлением пара.

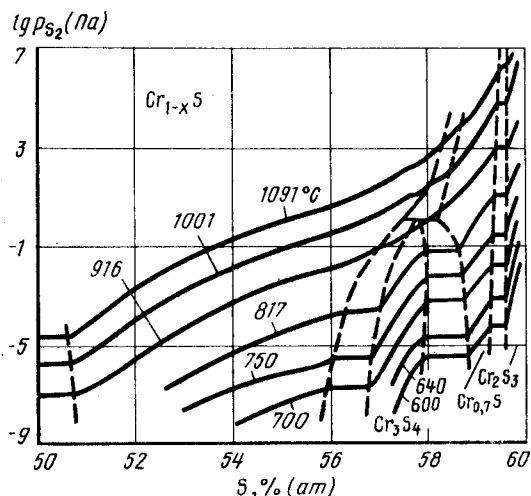


Рис. 253. Изотермы растворимости серы в сплавах Cr - S с 50 - 60 % (ат.) S [3] (цифры у кривых указывают температуру в °C, пунктирными линиями обозначены границы фазовых полей с учетом данных [2 - 5])

Взяв за основу эту гипотезу, можно предложить схему участка p - T-диаграммы состояния системы Cr - S (рис. 254).

На рис. 254 кривая 2 - 9 обозначает сублимацию чистого хрома [7], кривая 3 - 6 - трехфазное равновесие $Cr_{1-x}S \rightleftharpoons Cr \rightleftharpoons \Gamma$, а кривая 4 - 5 - конгруэнтное испарение $Cr_{1-x}S$. Принято, что общее равновесное давление над смесью $Cr_{1-x}S + Cr$ несколько выше, а над конгруэнтно испаряющимся $Cr_{1-x}SS$ - несколько ниже, чем парциальное давление серы над смесью $Cr_{1-x}S + Cr$.

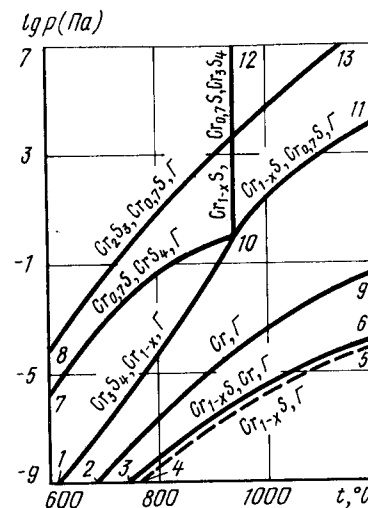


Рис. 254. p - T-диаграмма состояния системы Cr - S при температурах 600 - 1200 °C

Точка 10 (температура ~ 940 °C, давление ~ 1 Па) соответствует положению четырехфазного равновесия $Cr_{1-x}S \rightleftharpoons Cr_{0.7}S \rightleftharpoons Cr_3S_4 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 10 - 12 ($Cr_{1-x}S \rightleftharpoons Cr_{0.7}S \rightleftharpoons Cr_3S_4$), 10 - 11 ($Cr_{1-x}S \rightleftharpoons Cr_{0.7}S \rightleftharpoons \Gamma$), 10 - 7 ($Cr_{0.7}S \rightleftharpoons Cr_3S_4 \rightleftharpoons \Gamma$) и 10 - 1 ($Cr_3S_4 \rightleftharpoons Cr_{1-x}S \rightleftharpoons \Gamma$).

Кривая 8 - 13 обозначает трехфазное равновесие $Cr_2S_3 \rightleftharpoons Cr_{0.7}S \rightleftharpoons \Gamma$. При построении кривых 10 - 11, 10 - 7, 10 - 1 и 8 - 13 парциальное давление паров серы принято равным общему давлению.

Участки типичных изобарного и изотермического сечений диаграммы состояния Cr - S показаны на рис. 255 и 256.

На изобарном сечении при давлении 0,1 Па (рис. 255) три горизонтали безвариантных равновесий, так как изобара $p = 0,1$ Па пересекает на p - T-диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 8 - 13, 7 - 10 и 1 - 10. При температуре 700 °C (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 7 - 10 на p - T-диаграмме) Cr_2S_3 разлагается на $Cr_{0.7}S$ и газ. При температуре 920 °C (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 8 - 13 на p - T-диаграмме) $Cr_{0.7}S$ разлагается на Cr_3S_4 и газ. Газовая фаза во всех равновесиях представляет собой практически чистую серу. Растворимость серы в Cr_2S_3 , $Cr_{0.7}S$ и $Cr_{1-x}S$ задается точками пересечения изобары $p = 0,1$ Па с изотермами рис. 253.

Изотерма $t = 1000$ °C пересекает на p - T-диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 8 - 13, 10 - 11 и 3 - 6. Поэтому на изотермическом сечении рис. 256 три горизонтали безвариантных реакций. При давлении $6 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1000$ °C с кривой 8 - 13 на p - T-диаграмме) Cr_2S_3 разлагается на $Cr_{0.7}S$ и газ. При давлении 25 Па (точка пересечения изотермы $t = 1000$ °C с кривой 10 - 11 на p - T-диаграмме) $Cr_{0.7}S$ разлагается на $Cr_{1-x}S$ и газ. В обоих случаях газ состоит в основном из паров серы, а растворимость серы в сульфидах задается соответствующей изотермой рис. 253.

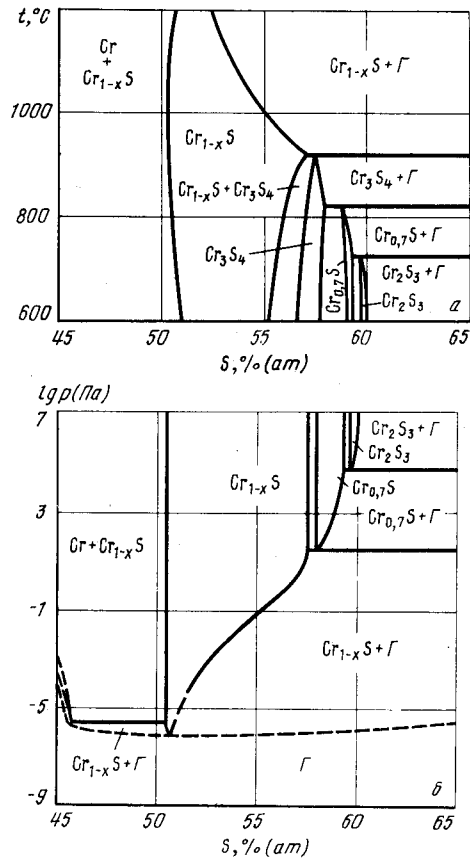


Рис. 255. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Cr – S при давлении 0,1 Па (а) и изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cr – S при температуре 1000 °С (б)

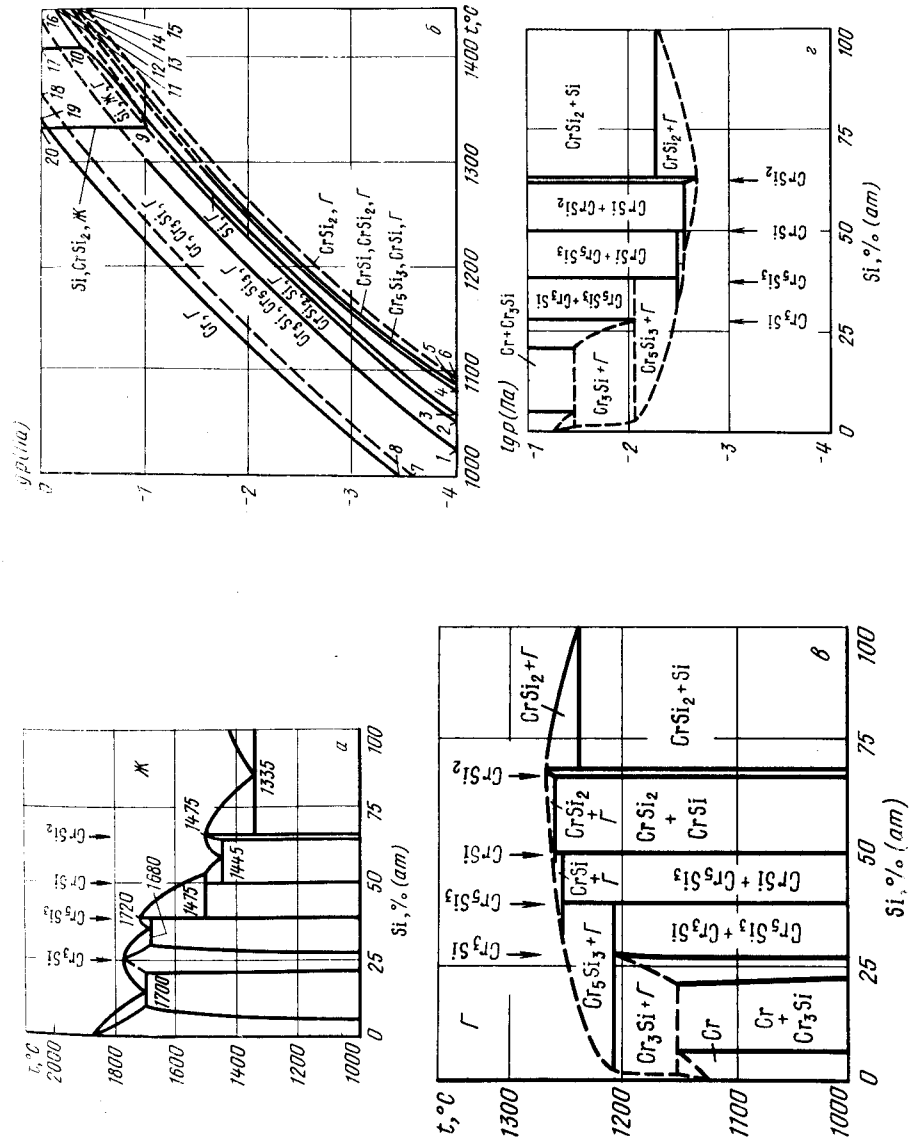


Рис. 256. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (а); p – T-диаграмма состояния (б); изобарное при давлении 10^{-2} Па (в) и изотермическое при температуре 1200 °С (г) сечения диаграмм состояния системы хром – кремний

При давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 1000$ °С с кривой 4 - 5 на p - T -диаграмме, должно происходить конгруэнтное испарение $Cr_{1-x}S$. При несколько более высоком давлении (точка пересечения изотермы $t = 1000$ °С с кривой 3 - 6 на p - T -диаграмме) $Cr_{1-x}S$ будет находиться в равновесии с твердым раствором S в Cr и газом. В этом равновесии газ содержит больше Cr , чем S .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jellinek F. // Acta Crystallogr. 1957. V. 10. P. 620 - 625.
2. Petric A., Jacob K.T. // Metal. Trans. 1985. V. 16A. P. 503 - 510.
3. Rau H. // J. Less-Common Metals. 1977. V. 55. P. 205 - 211.
4. Igaki K., Ohashi N., Mikami M. // J. Phys. Soc. Japan. 1971. V. 31. P. 1424 - 1429.
5. LeBrusq H., Delmaire J.P. // Rev. Intern. Hautes Temper. Refract. 1974. V. 11. P. 193 - 197.
6. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. - М.: Наука, 1980. - 272 с.
7. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 - 313.

ХРОМ - КРЕМНИЙ

Хром образует четыре силицида: Cr_3Si , Cr_5Si_3 , $CrSi$ и $CrSi_2$. Максимальная растворимость кремния в твердом хrome при температуре эвтектики $Cr - Cr_3Si$ 1700 °С составляет ~ 9 % (ат.). Сведения о кристаллической структуре силицидов хрома приведены в табл. 20а.

Равновесный пар над сплавами системы $Cr - Si$ состоит в основном из атомов хрома и кремния. В работе [1] при температурах 1272 - 1573 °С определены температурные зависимости активностей в газовой фазе паров хрома и кремния ($a_{Cr} = p_{Cr}/p_{Cr}^0$ и $a_{Si} = p_{Si}/p_{Si}^0$, где p_{Cr} и p_{Si} - давление паров хрома и кремния над сплавами заданного состава, а p_{Cr}^0 и p_{Si}^0 - над чистыми хромом и кремнием). Эти данные представлены в табл. 20б.

Если принять рекомендации обзоров [2, 3] по наиболее достоверным данным о равновесном давлении пара над чистыми хромом и кремнием, то значения табл. 20б можно преобразовать в равновесные парциальные давления хрома и кремния

Таблица 20а. Кристаллическая структура и области гомогенности силицидов хрома

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		Область гомогенности, % Si (ат.)
		a	c	
Cr_3Si	Кубич.	0,4576-0,4563	-	18-31
Cr_5Si_3	Тетрагон.	0,9170	0,4636	-
$CrSi$	Кубич.	0,4629	-	-
$CrSi_2$	Гексагон.	0,4431	0,6364	66,4-67,5

Таблица 20б. Константы температурной зависимости активностей над двухфазными сплавами системы $Cr - Si$ [$\lg a_j = (A_j - A_j^0)/T + (B_j - B_j^0)$]

Равновесные фазы	$(A - A^0)_{Cr}$	$(B - B^0)_{Cr}$	$(A - A^0)_{Si}$	$(B - B^0)_{Si}$
$Cr_3Si + Cr_5Si_3$	-1702	0,401	-526	-1,356
$Cr_5Si_3 + CrSi$	-3241	0,772	-1748	0,483
$CrSi + CrSi_2$	-1882	-0,348	-2815	1,344
$CrSi_2 + Si$	1493	-3,484	1027	-0,715

Таблица 20в. Константы температурных зависимостей парциальных давлений [$\lg p_j$ (Па) = $-A/T + B$] хрома и кремния над двухфазными сплавами системы хром - кремний

Равновесные фазы	Cr		Si	
	A	B	A	B
$Cr_3Si + Cr_5Si_3$	22609	13,328	22303	11,104
$Cr_5Si_3 + CrSi$	24148	13,699	23525	12,943
$CrSi + CrSi_2$	22789	12,579	24592	13,804
$CrSi_2 + Si$	19414	9,443	20760	11,745

(табл. 20в). Для сплавов $Cr_3Si + Cr_5Si_3$ значения табл. 20в хорошо согласуются с экспериментальными данными [5].

В работе [1] экспериментально обнаружено, что фаза $CrSi_2$ испаряется конгруэнтно и обладает минимальным равновесным давлением среди всех сплавов системы $Cr - Si$.

Проекция линий максимальной растворимости системы $Cr - Si$ на плоскость температура - состав представлена на рис. 25б, а [4].

Совокупность данных [1] и [4] позволяет предложить участок p - T -диаграммы системы хром - кремний (рис. 25б, б).

На этой диаграмме кривая 8 - 19 представляет сублимацию хрома, а кривые 3 - 10, 10 - 11 и 10 - 17 обозначают сублимацию, кипение и плавление кремния.

Точка 9 (температура 1335 °С, давление ~ 0,1 Па) четырехфазного равновесия $Cr \rightleftharpoons CrSi_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ соединена с тройной точкой кремния 10 кривой трехфазного равновесия $Si \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из точки 9 выходят также кривая 9 - 12 трехфазного равновесия $CrSi_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, вертикальная кривая 9 - 20 равновесия трех конденсированных фаз $Si \rightleftharpoons CrSi_2 \rightleftharpoons Ж$ и кривая 9 - 2 трехфазного равновесия $CrSi_2 \rightleftharpoons Si \rightleftharpoons Г$, построенная в интервале температур 1300 - 1600 °С по экспериментальным данным [1]. Кривая 9 - 2 практически совпадает с кривой чистого кремния 3 - 10, что вполне объяснимо, если принять во внимание практическое отсутствие растворимости хрома в кремнии.

Кривые 4 - 13 и 5 - 14, обозначающие построенные в интервале температур 1000 - 1300 °С по экспериментальным данным [1] трехфазные равновесия $Cr_5Si_3 \rightleftharpoons CrSi \rightleftharpoons Г$ и $CrSi \rightleftharpoons CrSi_2 \rightleftharpoons Г$, очень близко расположены друг к другу. При температуре 1455 °С кривая 5 - 14 пересекается в точке четырехфазного равновесия $CrSi \rightleftharpoons CrSi_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ с расположенными вне границ диаграммы кривыми трехфазных равновесий $CrSi_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ и $CrSi \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. При температуре 1475 °С кривая

4 – 13 пересекается с кривыми $\text{Cr}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{CrSi} \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\text{CrSi} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$ и $\text{Cr}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$, также находящимися вне диаграммы, в точке четырехфазного равновесия $\text{CrSi} \rightleftharpoons \text{Cr}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$.

Кривая 1 – 16 трехфазного равновесия $\text{Cr}_3\text{Si} \rightleftharpoons \text{Cr}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Г}$ в интервале температур 1000 – 1300 °С нанесена по экспериментальным данным [1], а кривая 7 – 8 трехфазного равновесия – ориентировочно.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Cr – Si при давлении 10^{-2} Па представлено на рис. 256, а. Изобара $p = 10^{-2}$ Па пересекает на p – T -диаграмме состояния рис. 256, б пять кривых трехфазных равновесий. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 256, в пять горизонталей безвариантных реакций. Хром сублимирует при температуре 1130 °С. При несколько более высокой температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10^{-2}$ Па с кривой 7 – 18 на p – T -диаграмме, твердый раствор на основе хрома, содержащий ~ 5 % (ат.) Si, разлагается на Cr_3Si и газ, состоящий практически из чистого хрома. При температуре 1205 °С (точка пересечения изобары с кривой 1 – 16 на p – T -диаграмме) Cr_3Si разлагается на Cr_5Si_3 и обогащенный хромом газ.

Изобара $p = 10^{-2}$ Па пересекает на p – T -диаграмме кривые 4 – 13 и 5 – 14 равновесий $\text{Cr}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{CrSi} \rightleftharpoons \text{Г}$ и $\text{CrSi} \rightleftharpoons \text{CrSi}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$ практически при одинаковой температуре 1235 – 1240 °С. Порядок расположения кривых на p – T -диаграмме, а также обнаруженный в работе [1] факт конгруэнтного испарения только одного силицида CrSi_2 говорят в пользу последовательности равновесных превращений, изображенных на диаграмме рис. 256, в. На последнем при температуре 1235 °С Cr_5Si_3 разлагается на CrSi и газ, а при температуре 1240 °С CrSi разлагается на CrSi_2 и газ. При этом в первом случае парциальное давление кремния в газе составляет уже примерно 1/3, а во втором случае состав газа лишь немногим отличается от состава силицида CrSi . Близость расположения кривых 4 – 13 и 5 – 14 на p – T -диаграмме в исследованных интервалах температуры и давления указывает на возможность их пересечения в других условиях, что в свою очередь означает возможность конгруэнтного испарения Cr_5Si_3 .

При температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10^{-2}$ Па с кривой 6 – 15 на p – T -диаграмме, происходит конгруэнтное испарение CrSi_2 , а при температуре, практически совпадающей с температурой испарения чистого кремния (точка пересечения изобары $p = 10^{-2}$ Па с кривой 2 – 9 на p – T -диаграмме), CrSi_2 разлагается на твердый кремний и газ. Так как растворимость хрома в твердом кремнии очень мала, то равновесный газ при температуре трехфазного равновесия $\text{CrSi}_2 \rightleftharpoons \text{Si} \rightleftharpoons \text{Г}$ состоит практически из чистого кремния.

На рис. 256, в представлено изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cr – Si при температуре 1200 °С, отличающееся от схемы работы [1] только наличием масштабов по осям давления и концентрации.

Изотерма $t = 1200$ °С пересекает на p – T -диаграмме рис. 256, б пять кривых трехфазных равновесий: 7 – 18, 1 – 16, 2 – 9, 4 – 13 и 5 – 14. В соответствии с этим на изотермическом сечении рис. 256, в пять горизонталей безвариантных равновесий. При давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 1200$ °С с кривой 7 – 18 на p – T -диаграмме, на рис. 256, в расположена горизонталь реакции разложения Cr_3Si на твердый раствор кремния в хrome и газ, состоящий практически из чистого хрома. При давлении, несколько меньшем 10^{-2} Па (точка пересечения изобары с кривой 1 – 16), Cr_3Si разлагается на газ и Cr_5Si_3 . При близких друг другу давлениях $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ Па (точки пересечения изобары с кривыми 4 – 13 и 5 – 14 на p – T -диаграмме) происходит разложение Cr_5Si_3 и CrSi . В обоих случаях равновесный газ по составу близок, но не равен составу разлагающихся соединений – он несколько больше содержит хрома. Все сказанное о возможности конгруэнтного испарения Cr_5Si_3 при обсуждении изобарного сечения справедливо и для изотермического сечения.

При давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 1200$ °С с кри-

вой 6 – 15 на p – T -диаграмме, происходит конгруэнтное испарение CrSi_2 . Последнее соединение при давлении $8,5 \cdot 10^{-3}$ Па (точка пересечения изобары с кривой 2 – 9 на p – T -диаграмме) разлагается на твердый кремний и газ, состоящий практически из чистого кремния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Myers C.E., Murray G.A., Kematick R.Y., Frisch M.A. // High Temperature Materials Chemistry III. Ed. Z. A. Munir D. Cubicciotti Electrochem. Soc. Pennington. 1986. P. 47 – 58.
2. Глазов В.М., Лазарев В.В., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. – М.: Наука, 1980. – 272 с.
3. Несмелов Ан.Н. Давление пара химических элементов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 396 с.
4. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. – М.: Металлургия, 1973. – 759 с.
5. Болгар А.С., Гордиенко С.П., Лысенко А.А., Фесенко В.В. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 8. С. 2036 – 2037.

ЦЕЗИЙ – СУРЬМА

В системе цезий – сурьма наиболее достоверно установлено существование шести соединений: Cs_3Sb , Cs_2Sb , Cs_5Sb_4 , CsSb , CsSb_2 и Cs_5Sb_7 . Условия существования соединений Cs_3Sb_2 и Cs_5Sb_2 точно не определены [1, 2]. На проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 257) [1 – 3]

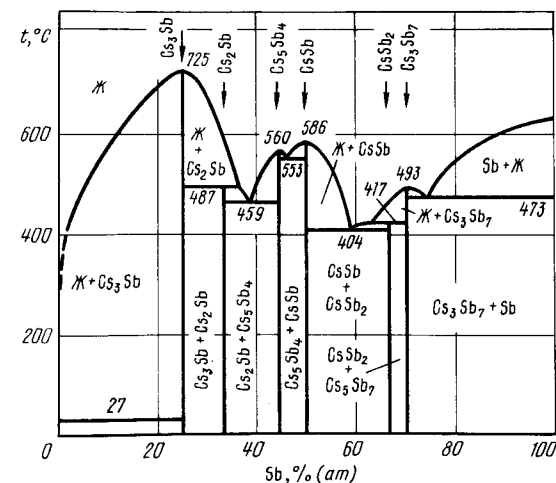


Рис. 257. Проекция линий максимальной растворимости системы Cs – Sb на плоскость температура – состав

эти соединения, как и предполагаемые полиморфные превращения некоторых других соединений, не показаны.

Подробный обзор исследований испарения сплавов системы цезий – сурьма приведен в работах [2, 4]. Равновесный газ над этими сплавами состоит в основном из паров цезия и сурьмы, причем давлением пара последней в большинстве случаев можно пренебречь. В равновесном газе обнаружены также очень малые количества молекул Cs_2Sb_4 , $CsSb_2$, Cs_2Sb и Cs_2Sb_2 [5]. Равновесное давление пара в области $5 \cdot 10^1 - 1,5 \cdot 10^3$ Па изучено в работе [4], а в области $10^{-5} - 10^{-1}$ Па – в работе [2] (табл. 21).

Таблица 21. Константы температурной зависимости $\lg p_{Cs}$ (Па) = $-A/T + B$ парциального давления цезия над сплавами системы цезий – сурьма

Равновесные фазы	A	B	Интервал температур, °C
$Cs_3Sb + Cs_2Sb$	6395	11,34	138–242
$Cs_2Sb + Cs_5Sb_4$	7408	12,45	165–278
$Cs_5Sb_4 + CsSb$	8060	13,19	180–273
$CsSb + CsSb_2$	7730	11,57	197–301
$CsSb_2 + Cs_3Sb_7$	8860	12,14	233–294
$Cs_3Sb_7 + Sb$	8923	10,50	307–416

На рис. 258 представлена p – T -диаграмма состояния системы цезий – сурьма. Кривая 15 – 21 обозначает кипение чистого цезия, кривые 7 – 12 и 12 – 13 – сублимацию и кипение чистой сурьмы, а 12 – 32 – ее плавление.

Кривая 14 – 22 трехфазного равновесия $Cs_3Sb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ при температуре 27 °C заканчивается в точке четырехфазного равновесия $Cs_3Sb \rightleftharpoons Cs \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, а при температуре 725 °C и давлениях гораздо более высоких, чем это обозначено на рис. 258, – в точке равновесия Cs_3Sb с жидкостью и газом.

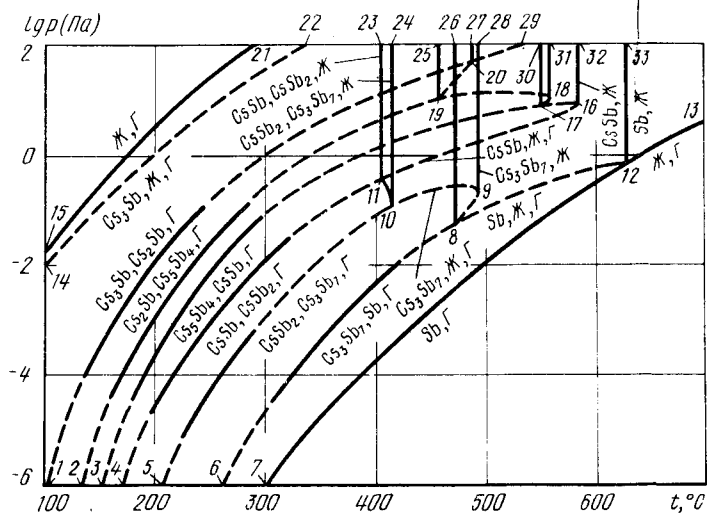


Рис. 258. p – T -диаграмма состояния системы Cs – Sb

В точке 20 (температура 487 °C, давление ~ 40 Па) в равновесии находятся четыре фазы: $Cs_3Sb \rightleftharpoons Cs_2Sb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 20 – 29 ($Cs_3Sb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), 20 – 27 ($Cs_3Sb \rightleftharpoons Cs_2Sb \rightleftharpoons Ж$), 20 – 19 ($Cs_2Sb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$) и 20 – 1 ($Cs_3Sb \rightleftharpoons Cs_2Sb \rightleftharpoons Г$). Кривая 20 – 29, как и 14 – 22, заканчивается в точке равновесия Cs_3Sb с жидкостью и газом; кривая 20 – 1 в интервале 138 – 242 °C построена по данным работы [2], а при более высоких температурах – с учетом экстраполяции этих данных и данных работы [3], согласно которым при температурах 440 – 580 °C давление газа в этом равновесии составляет 1 – 20 Па.

Точка 19 (температура 459 °C, давление ~ 10 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $Cs_2Sb \rightleftharpoons Cs_5Sb_4 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, а кривые 19 – 25, 19 – 18 и 19 – 2 – положение трехфазных равновесий $Cs_2Sb \rightleftharpoons Cs_5Sb_4 \rightleftharpoons Ж$, $Cs_5Sb_4 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ и $Cs_2Sb \rightleftharpoons Cs_5Sb_4 \rightleftharpoons Г$. Последняя кривая построена таким же образом, как и кривая 20 – 1. В точке 18 в равновесии с газом и жидкостью находится Cs_5Sb_4 , кривая 18 – 31 обозначает конгруэнтное плавление этого соединения.

Точка 17 (температура 553 °C, давление ~ 8 Па) относится к четырехфазному равновесию $Cs_5Sb_4 \rightleftharpoons CsSb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 17 – 30 ($Cs_5Sb_4 \rightleftharpoons CsSb \rightleftharpoons Ж$), 17 – 18 ($Cs_5Sb_4 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), 17 – 3 ($Cs_5Sb_4 \rightleftharpoons CsSb \rightleftharpoons Г$) и 17 – 16 ($CsSb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$). Кривая 17 – 3 при температурах 180 – 273 °C построена по данным [2], при более высоких температурах – с учетом данных [2] и [4]. Кривая 16 – 32 обозначает конгруэнтное плавление CsSb.

Четырехфазному равновесию $CsSb \rightleftharpoons CsSb_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ соответствует точка 11 (температура 404 °C, давление ~ 0,25 Па). Из нее выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 11 – 16 ($CsSb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), 11 – 23 ($CsSb \rightleftharpoons CsSb_2 \rightleftharpoons Ж$), 11 – 10 ($CsSb_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$) и 11 – 4 ($CsSb \rightleftharpoons CsSb_2 \rightleftharpoons Г$). Кривая 11 – 4 в интервале 197 – 301 °C нанесена по экспериментальным данным работы [2].

Точка 10 (температура 417 °C, давление ~ 0,1 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $CsSb_2 \rightleftharpoons Cs_3Sb_7 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, а кривые 10 – 24, 10 – 9, 10 – 5 – положение трехфазных равновесий $CsSb_2 \rightleftharpoons Cs_3Sb_7 \rightleftharpoons Ж$, $Cs_3Sb_7 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, $CsSb_2 \rightleftharpoons Cs_3Sb_7 \rightleftharpoons Г$. Кривая 10 – 5 при температурах 233 – 294 °C нанесена по экспери-

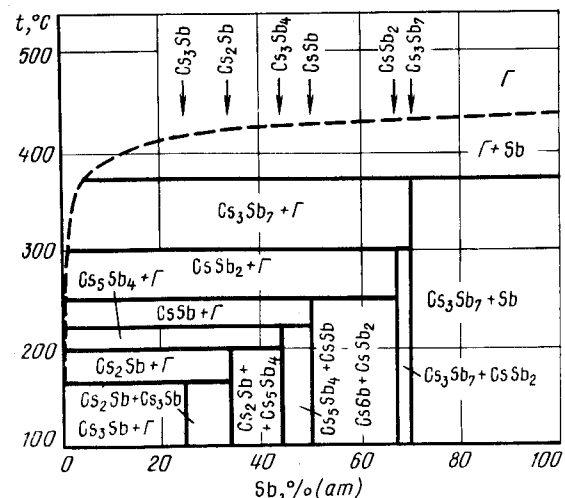


Рис. 259. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Cs – Sb при давлении 10^{-3} Па

ментальным данным работы [2]. Кривая 9 – 28 обозначает конгруэнтное плавление Cs_3Sb_7 .

В точке 8 (температура $473^\circ C$, давление $\sim 6 \cdot 10^{-2}$ Па) в равновесии находятся четыре фазы: $Cs_3Sb_7 \rightleftharpoons Cs \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 8 – 9 ($Cs_3Sb_7 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$), 8 – 26 ($Cs_3Sb_7 \rightleftharpoons Sb \rightleftharpoons Ж$), 8 – 6 ($Cs_3Sb_7 \rightleftharpoons Sb \rightleftharpoons \Gamma$) и 8 – 12 ($Sb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$).

Изобарное сечение диаграммы состояния системы цезий – сурьма при давлении 10^{-3} Па показано на рис. 259. Изобара $p = 10^{-3}$ Па пересекает на p – T -диаграмме шесть кривых трехфазных равновесий: 1 – 20, 2 – 19, 3 – 18, 4 – 11, 5 – 10 и 6 – 8. Поэтому на изобарном сечении шесть горизонталей безвариантных реакций. При температурах 170, 200, 220, 250, 300 и $370^\circ C$ (точки пересечения изобары $p = 10^{-3}$ Па с перечисленными выше кривыми на p – T -диаграмме) Cs_3Sb , Cs_2Sb , Cs_5Sb_4 , $CsSb$, $CsSb_2$ и Cs_3Sb_7 разлагаются последовательно на газ и соединения с меньшим содержанием цезия. В последнем случае Cs_3Sb_7 разлагается на газ и твердый раствор цезия в сурьме.

Изотерма $t = 300^\circ C$ пересекает на p – T -диаграмме семь кривых трехфазных

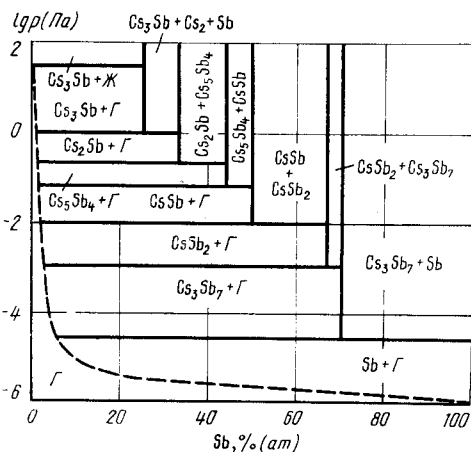


Рис. 260. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cs – Sb при температуре $300^\circ C$

равновесий: 14 – 22, 1 – 20, 2 – 19, 3 – 17, 4 – 11, 5 – 10, 6 – 8. Поэтому на изотермическом сечении рис. 260 семь горизонталей безвариантных реакций. При давлениях 30; 1; 0,2; $6 \cdot 10^{-2}$; 10^{-2} ; 10^{-3} и $3 \cdot 10^{-5}$ Па (точки пересечения изотермы $t = 300^\circ C$ с перечисленными выше кривыми на p – T -диаграмме) Cs_3Sb , Cs_2Sb , Cs_5Sb_4 , $CsSb$, $CsSb_2$, Cs_3Sb_7 разлагаются на газ и соединения с меньшим содержанием цезия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 1: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. – М.: Металлургия, 1970. – 455 с.
2. Воронин Г.Ф., Горшкова Т.И., Герасимов Я.И., Шефов А.С. // ЖФХ. 1972. Т. 46. № 9. С. 2238 – 2241.
3. Dorn F.W., Klemm W. // Z. anorg. allg. Chemie. 1961. Bd 309. S. 189 – 203.
4. Калаидоришвили А.Г., Кашия В.Г., Кадария М.А. // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24. № 4. С. 809 – 811.
5. Busse V., Weil K.G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1982. Bd 86. S. 93 – 97.

МЕДЬ – ВОДОРОД

Медь не образует стабильных гидридов (по крайней мере, при давлении до 10^9 Па). В твердой и жидкой меди зависимость растворимости водорода от давления и температуры выражается уравнениями [1]:

$$\lg c_H [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} - 2,65 - 2560/T \quad (500 - 1084^\circ C),$$

$$\lg c_H [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} - 2,35 - 2270/T \quad (1084 - 1550^\circ C).$$

Рассчитанные в работе [2] изобары растворимости водорода в меди при высоких давлениях приведены на рис. 261.

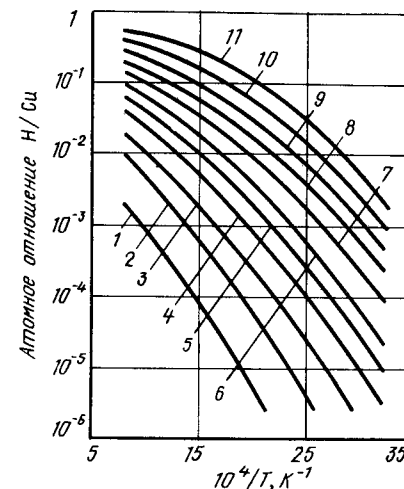


Рис. 261. Изобары растворимости водорода в меди (10^9 Па) [2]: 1 – 0,1; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5; 7 – 6; 8 – 7; 9 – 8; 10 – 9; 11 – 10

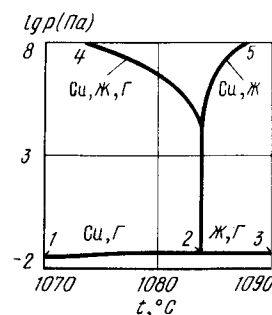


Рис. 262. p – T -диаграмма состояния системы Cu – H

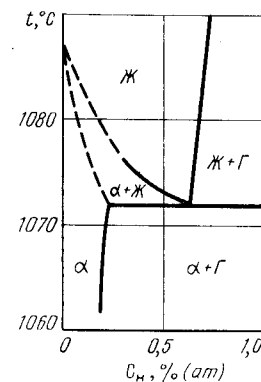


Рис. 263. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Cu – H при давлении 10^9 Па [4, 5]

Участок p – T -диаграммы состояния системы медь – водород в очень узком интервале температур (1070 – 1090 °С) показан на рис. 262. На p – T -диаграмме кривые 1 – 2 и 2 – 3 представляют равновесное давление пара над твердой и жидкой медью [3], а кривая 2 – 5 – плавление меди. Последняя кривая построена с учетом экспериментальных данных, обобщенных в работе [4], где для начального участка предложено значение $dT/dp \sim 4 \cdot 10^{-6}$ град/Па. Кривая 2 – 4 трехфазного равновесия $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$ построена по экспериментальным данным [5, 6].

Изобарное сечение диаграммы состояния системы медь – водород при давлении 10^8 Па приведено на рис. 263 [4 – 6]. Изобара $p = 10^8$ Па пересекает на p – T -диаграмме кривую трехфазного равновесия $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$ при температуре 1072 °С и кривую плавления меди при температуре 1088 °С. Эти температуры обозначают безвариантные равновесия на изобарном сечении. Растворимость водорода при $p = 10^8$ Па в твердой и жидкой меди нанесена на рис. 263 по данным [5, 6].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гехардт Е. Газы и углерод в металле / Пер. с нем.; под ред. Б.В. Пинчевского. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
2. Fukai Y., Sugimoto H. // Trans. Japan. Inst. Metals. 1983. V. 24. P. 733 – 740.
3. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Met. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.
4. Тонкое Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1979. – 191 с.
5. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1980. № 2. С. 90 – 93.
6. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С. 69 – 73.

МЕДЬ – КИСЛОРОД

Медь образует с кислородом твердые и жидкие растворы и два оксида Cu_2O и CuO . Сведения о других оксидах меди противоречивы и недостаточны для определения равновесных условий их существования. Оксид Cu_2O имеет кубическую решетку с параметром 0,42696 нм, оксид CuO – моноклинную решетку с параметрами: $a = 0,4684$; $b = 0,3425$; $c = 0,5129$ нм; $\alpha = 99^\circ 28'$ [1].

Подробный обзор работ по равновесию в системе $\text{Cu} - \text{O}$ до 1975 г. приведен в справочниках [2 – 5], в которых, к сожалению, недостаточное внимание уделено влиянию давления на равновесие.

Растворимость кислорода в твердой меди очень мала. В ранних работах значения растворимости были, как правило, завышены. По мере уточнения методов определения кислорода, а главное – получения меди, содержащей все меньшее количество примесей, приводились все более низкие значения предельной растворимости. Сопоставление данных, полученных разными авторами на меди различной степени чистоты, приведено на рис. 264 [6 – 12]. Для наиболее чистой меди (99,99997 %) в интервале температур 550 – 1050 °С можно рекомендовать следующее соотношение [12]:

$$c_{\text{O, max}} [\% (\text{ат.})] = 2,26 \cdot 10^4 \exp(-37920/RT).$$

Твердые растворы кислорода в меди подчиняются закону Сивертса. Для них можно рекомендовать соотношение [8]

$$\lg c_{\text{O}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{O}_2} - 2,59 + 1860/T \quad (750 - 1030 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

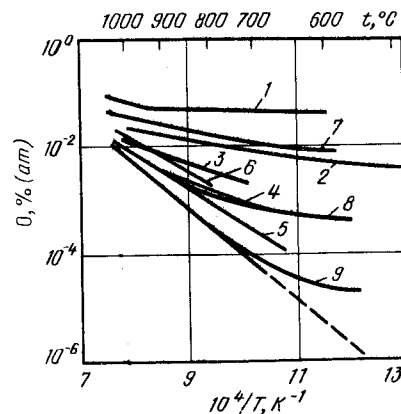


Рис. 264. Зависимость растворимости кислорода в твердой меди по данным работ: 1 – [6]; 2 – [7]; 3 – [8]; 4 – [9]; 5 – [10]; 6 – [11]; 7 – [12] (99,99 % С, 0,0086 % (ат.) Fe); 8 – [12] (99,999 % Cu); 9 – [12] (99,99997 % Cu)

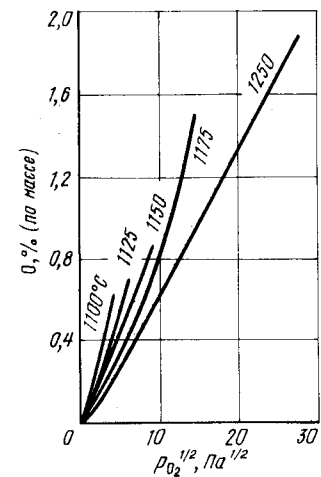


Рис. 265. Влияние давления и температуры на растворимость кислорода в жидкой меди при 1100 – 1250 °С [14]

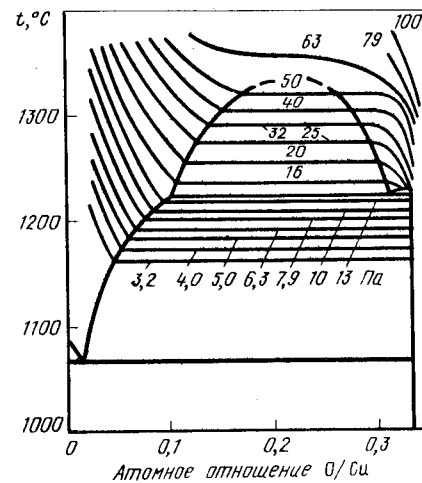


Рис. 266. Изобары растворимости кислорода и проекция линий максимальной растворимости сплавов $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ на плоскость температура – состав [16]

В жидкой меди растворяются гораздо большие количества кислорода, причем при относительно низких давлениях кислорода и невысоких его концентрациях в жидком растворе последние хорошо подчиняются закону Сивертса [13]. В жидкой меди при 1065 – 1400 °С и содержании кислорода < 1 % (ат.)

$$\lg c_{\text{O}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{O}_2} - 2,52 + 3953/T [8],$$

$$\lg c_{\text{O}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{O}_2} - 3,06 + 4720/T [14].$$

С увеличением давления и концентрации кислорода наблюдаются существенные отклонения от закона Сивертса [15]. На рис. 265 показано изменение растворимости кислорода в жидкой меди в зависимости от давления при температурах 1100 – 1250 °С [15]. Точки, ограничивающие кривые рис. 265, соответствуют равновесному давлению кислорода над предельно насыщенными растворами.

При содержании кислорода в жидкой меди до 18 % (ат.) и температурах 1065 – 1400 °С справедливо соотношение [8]

$$\lg c_{\text{O}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{O}_2} - 2,52 + 3953/T - (5,3 \cdot 10^{-2} - 129/T) c_{\text{O}}.$$

Изотермы растворимости кислорода в сплавах Cu – Cu₂O при более высоких температурах представлены на рис. 266 [16]. На этом же рисунке обозначены проекции линий максимальной растворимости сплавов Cu – Cu₂O на плоскость температура – состав.

Температурные зависимости равновесного давления кислорода над двухфазными областями (Ж₁ + Ж₂) (где Ж₁ – жидкость на основе меди и Ж₂ – жидкость на основе Cu₂O) и (Ж₁ + Cu₂O) выражаются соответственно уравнениями [16]:

$$\lg p_{\text{O}_2} (\text{Па}) = -1,424 \cdot 10^4/T + 5,606 (1022 - 1327 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{\text{O}_2} (\text{Па}) = -2,129 \cdot 10^4/T + 10,323 (1027 - 1222 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Обзор многочисленных исследований процессов диссоциации оксидов Cu₂O и CuO содержится в работе [17]. Для температурной зависимости давления кислорода при разложении этих оксидов можно рекомендовать уравнения:

$$\lg p_{\text{O}_2} (\text{Па}) = -15519/T + 11,22 (1000 - 1200 \text{ } ^\circ\text{C}) (\text{Cu}_2\text{O}) [18],$$

$$\lg p_{\text{O}_2} (\text{Па}) = -11978/T + 12,55 (530 - 1100 \text{ } ^\circ\text{C}) (\text{CuO}) [17].$$

Газовая фаза над CuO состоит практически из чистого кислорода. Над Cu₂O в газовой фазе обнаружена атомарная медь и не найдено никаких кислородсодержащих молекул меди [18]. В целом общее давление над Cu₂O без большой ошибки можно принять равным парциальному давлению кислорода.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы медь – кислород при давлении 10⁵ Па показано на рис. 267 [14, 16, 19]. Медь образует с оксидом Cu₂O эвтектику при температуре 1065 °С. В эвтектическом сплаве содержится 0,39 % (по массе) O. При температуре 1222 °С имеет место монотектическая реакция. Границы области расслоения жидкостей соответствуют точкам перегиба на изотермах рис. 267. Критическая точка находится при температуре ~ 1340 °С и давлении кислорода ~ 55 Па.

Области гомогенности Cu₂O и CuO очень малы и на рис. 267 не показаны. Оксиды Cu₂O и CuO образуют эвтектику при 1090 °С, содержащую ~ 14 % O₂ (по массе). Равновесное давление кислорода над эвтектической смесью ниже 10⁵ Па. Давление диссоциации CuO, равное 10⁵ Па, достигается при температуре 1110 °С. При этой температуре оксид CuO разлагается на расплав Ж₂ и газ. При низких температурах (~ 375 °С) оксид Cu₂O разлагается на твердый раствор кислорода в меди и CuO.

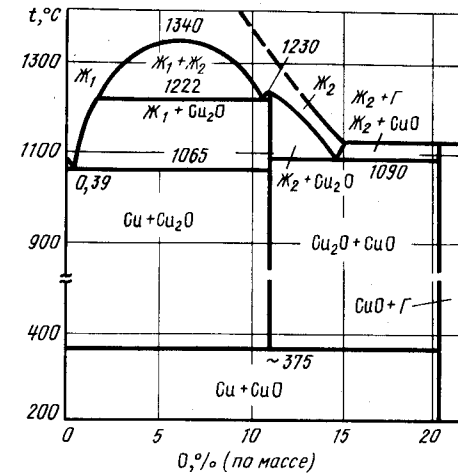


Рис. 267. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Cu – O при давлении 10⁵ Па [14, 16, 19]

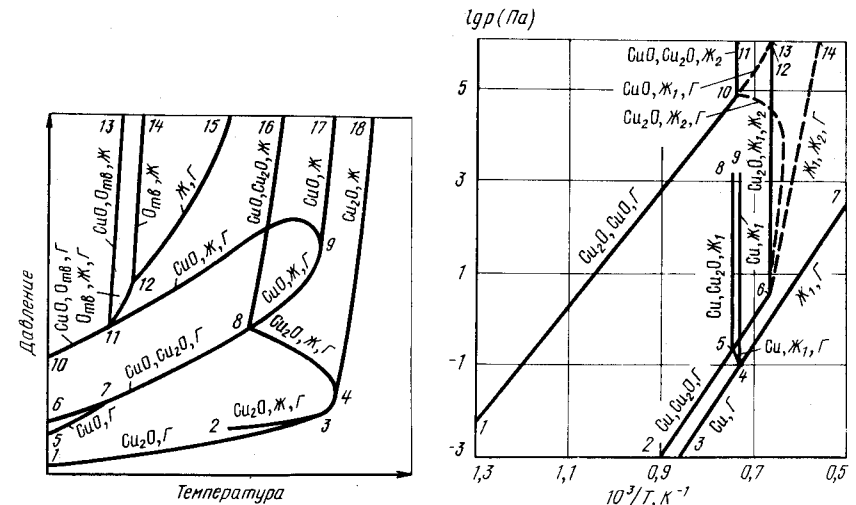


Рис. 268. Схема p – T-диаграммы состояния системы Cu – O по данным работы [19]

Рис. 269. p – T-диаграмма состояния системы Cu – O по данным работы [20]

Система $\text{Cu} - \text{O}$ была одной из первых двойных металлических систем, для которых была предложена схема $p - T$ -диаграммы состояния [19] (рис. 268). Одновариантные равновесные превращения, которым соответствуют кривые рис. 268, указаны на самом рисунке. Схема рис. 268 имеет ряд недостатков. Кроме того, что она не привязана к реальным значениям температуры и давления, на ней нет линий, относящихся к равновесию меди и твердых растворов кислорода в меди, не показаны проекции трехфазных равновесий $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{G}$, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{G}$ и $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}$, не отображены разложение Cu_2O при температуре 375°C и расслоение жидких растворов. Без достаточных оснований принято, что оба оксида в твердом состоянии испаряются конгруэнтно и таким образом имеют собственные кривые на $p - T$ -диаграмме состояния (кривая 1 - 3 для конгруэнтного испарения Cu_2O и кривая 5 - 7 для конгруэнтного испарения CuO).

Более поздний вариант $p - T$ -диаграммы состояния (рис. 269), предложенный в работе [20], лишен ряда перечисленных недостатков. На $p - T$ -диаграмме рис. 269 показаны равновесия с участием чистой меди и растворов кислорода в меди, нанесены точка 5 четырехфазного равновесия $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{G}$ и точка 6 четырехфазного равновесия $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{G}$. Однако на этой диаграмме нет точки четырехфазного равновесия $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO} \rightleftharpoons \text{G}$, а кривая 6 - 14 нанесена ориентировочно, без учета экспериментальных данных.

На рис. 270 показан обобщенный вариант $p - T$ -диаграммы состояния [21, 22], в котором учтены появившиеся в последнее время экспериментальные данные.

На $p - T$ -диаграмме рис. 270 кривая 1 - 4 обозначает равновесие чистой твердой, а кривая 4 - 6 - чистой жидкой меди с паром. Вертикальная линия 4 - 13 соответствует плавлению меди (температура 1333°C). Из точки 4 выходит кривая 4 - 5 трехфазного равновесия $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{G}$. Эта кривая заканчивается в точке 5 четырехфазного равновесия $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{G}$. Координаты точки 5: температура $\sim 1065^\circ\text{C}$, давление $\sim 0,1$ Па. Кривая 5 - 3 является проекцией трехфазного равновесия $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{G}$. Эта кривая при высоких температурах построена по эксперименталь-

ным данным [17, 18]. При низких температурах она заканчивается в точке 3 четырехфазного равновесия $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO} \rightleftharpoons \text{G}$. Температура этой точки составляет $\sim 375^\circ\text{C}$. Из точки 3, кроме кривой 3 - 5, выходят кривые 3 - 2, 3 - 10 и 3 - 9 трехфазных равновесий $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{CuO} \rightleftharpoons \text{G}$, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}$ и $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO} \rightleftharpoons \text{G}$.

В точке 3 равновесные давления кислорода над Cu_2O и CuO равны (равновесное давление газа над оксидами принято равным парциальному давлению кислорода). Если экстраполировать экспериментальные данные по равновесному давлению кислорода над Cu_2O и CuO (например, по приведенным выше температурным зависимостям давления кислорода при диссоциации Cu_2O и CuO), то кривые 3 - 9 и 3 - 5 не должны пересекаться. Однако разложение Cu_2O на Cu и CuO при температуре 375°C установлено экспериментально [19]. Отсюда следует, что экстраполяция кривых диссоциации оксидов меди в область низких температур неправомерна. На рис. 270 низкотемпературные участки кривых 3 - 9 и 3 - 5 нанесены пунктиром.

Точка 9 представляет четырехфазное равновесие $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{G}$ (температура 1090°C , давление $\sim 7 \cdot 10^4$ Па); вертикальная линия 9 - 12 - равновесие трех конденсированных фаз: $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO} \rightleftharpoons \text{Ж}_2$; кривая 9 - 16 - трехфазное равновесие $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{G}$ и кривая 9 - 8 - трехфазное равновесие $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{G}$. Начальный участок кривой 9 - 16 построен по экспериментальным данным, при высоких температурах кривая получена экстраполяцией. Точке с ординатой 10^5 Па на кривой 9 - 16 соответствует температура 1110°C . Точка 8 обозначает положение равновесия твердого Cu_2O с жидкостью и газом, кривая 8 - 15 - конгруэнтное плавление Cu_2O и кривая 8 - 7 - трехфазное равновесие насыщенного медью Cu_2O с жидкостью Ж_2 и газом. Последняя кривая построена с использованием экспериментальных данных [16], приведенных на рис. 266.

Точка 7 четырехфазного равновесия $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{G}$ имеет координаты: температура 1222°C , давление 12 Па [16]. Из этой точки, кроме кривой 7 - 8, выходят: кривая 7 - 5 трехфазного равновесия $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{G}$, построенная по экспериментальным данным [7, 16]; практически вертикальная кривая 7 - 14 равновесия трех конденсированных фаз: $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}$ и кривая 7 - 17 трехфазного равновесия $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{G}$, проведенная по экспериментальным данным работы [16]. Последняя кривая в отличие от аналогичной кривой рис. 269, нанесенной ориентировочно, имеет гораздо меньшее значение dp/dT . Из критической точки 17 (температура 1340°C , давление 55 Па [16]) выходит кривая расслоения 17 - 18, расположенная в обозначенном на рис. 270 интервале давлений, вероятно, практически вертикально, так как соответствует равновесию конденсированных фаз.

Изобарное сечение $p - T$ -диаграммы состояния при давлении 10^5 Па (рис. 267) хорошо согласуется с диаграммой рис. 270. Действительно, изобара $p = 10^5$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме по мере увеличения температуры кривые 3 - 10, 5 - 11, 9 - 12, 9 - 16 и 7 - 14 трехфазных равновесий: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}$; $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}_1$; $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}_2$; $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{G}$; $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{G}$. Именно этим точкам пересечения на диаграмме рис. 267 соответствует пять горизонтальных трехфазных реакций.

Изобарные сечения при давлениях выше 10^5 Па будут отличаться от диаграммы рис. 267 только температурой разложения CuO на жидкость и газ и предельной растворимостью кислорода в расплаве Ж_2 .

При давлениях $10^4 - 10^3$ Па изобарные сечения диаграммы состояния системы $\text{Cu} - \text{O}$ показаны на рис. 271. Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме рис. 270 последовательно кривые 3 - 10, 3 - 9, 5 - 11, 9 - 8 и 7 - 14 трехфазных равновесий: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}$, $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{G}$, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}_1$, $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{G}$, и $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{G}$. Точки пересечения представлены на изобарном сечении рис. 271, а (до соединения Cu_2O) ничем не отличается от левой части диаграммы рис. 267, так как равновесное давление газа над сплавами в изображенном на рис. 271, а интервале концентраций и температур ниже 10^4 Па. Растворимость кислорода в расплаве Ж_2 при давлении 10^4 Па ниже, чем при 10^5 Па. При температуре $\sim 1160^\circ\text{C}$ расплав Ж_2 ,

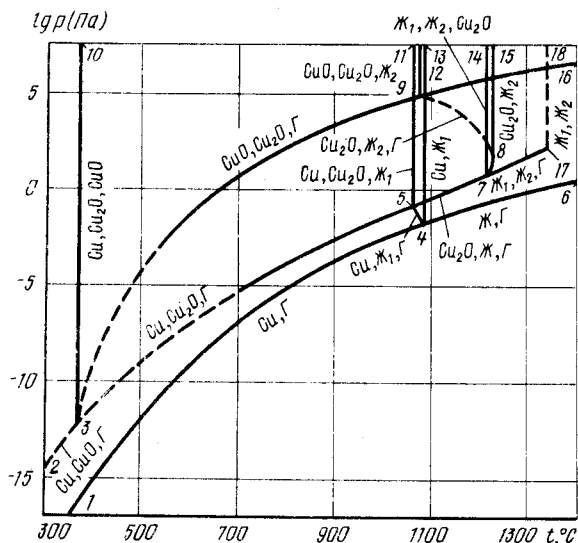


Рис. 270. Обобщенная $p - T$ -диаграмма состояния системы $\text{Cu} - \text{O}$

содержащий ~ 13 % O (по массе), распадается на твердый Cu_2O и газ. В интервале температур 1160 – 980 °C Cu_2O находится в равновесии с газом, а при температуре 980 °C из Cu_2O и кислорода образуется CuO .

Изобара 1 Па пересекает на p – T -диаграмме рис. 270 кривые 3 – 10, 3 – 9, 5 – 11, 5 – 7 трехфазных равновесий: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}$, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \Gamma$, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}_1$ и $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$. В соответствии с этим на изобарном сечении при давлении 1 Па (рис. 271, б) при ~ 375 °C из Cu и CuO образуется Cu_2O ; при ~ 660 °C CuO разлагается на Cu_2O и газ; при 1065 °C образуется эвтектика между Cu и Cu_2O ; при 1160 °C Cu_2O разлагается на газ и жидкость, содержащую ~ 1 % (по массе) O. Отличительной чертой изобарного сечения при давлении 1 Па является отсутствие расслоения жидкости (равновесное давление над Ж_2 выше 1 Па) и изменение характера плавления Cu_2O (Cu_2O плавится не конгруэнтно, а с разложением на жидкость и газ). Кривая растворимости кислорода в жидкой меди на диаграмме рис. 271, б построена по точкам пересечения на рис. 265 изобары 1 Па с изотермами $t = 1175$ и 1250 °C и расположена несколько ниже изобары $p = 3,2$ Па рис. 266.

Изобара $p = 10^{-2}$ Па пересекает на p – T -диаграмме рис. 270 кривые 3 – 10, 3 – 9, 3 – 5 и 5 – 4 трехфазных равновесий: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}$, $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \Gamma$, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$. На изобарном сечении рис. 271, в неизменной по сравнению с рассмотренными ранее сечениями остается лишь реакция при температуре ~ 375 °C. При температуре ~ 600 °C CuO разлагается на Cu_2O и газ, а при температуре 1020 °C Cu_2O разлагается на твердый раствор меди, содержащий 0,0055 % O (по массе) [8]. В интервале температур 1020 – 1070 °C медь находится в равновесии с газом, а при температуре ~ 1070 °C из меди и кислорода образуется жидкость, содержащая 0,35 % O (по массе). При температуре 1150 °C жидкая медь переходит в пар.

Изобара $p = 10^{-3}$ Па пересекает на p – T -диаграмме рис. 270 кривые 3 – 10, 3 – 9 и 3 – 5. На изобарном сечении рис. 271, г всего три горизонтали безвариантных равновесий. По-прежнему при ~ 375 °C происходит разложение Cu_2O на CuO и твердый раствор, при ~ 540 °C CuO разлагается на Cu_2O и газ и при 860 °C Cu_2O разлагается на твердый раствор кислорода в меди и газ. При 980 °C твердая медь сублимирует.

Характерные изотермические сечения диаграммы состояния системы $\text{Cu} - \text{O}$ представлены на рис. 272.

Изотерма $t = 1225$ °C пересекает на p – T -диаграмме рис. 270 по мере снижения давления кривые 9 – 16, 9 – 8, 7 – 8 и 7 – 17 трехфазных равновесий: $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$, Cu_2O (насыщенная кислородом) $\rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$; Cu_2O (насыщенная медью) $\rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$, $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$.

На изотермическом сечении диаграммы рис. 272, а при давлении, превышающем 10^5 Па, CuO разлагается на Ж_2 и газ. При давлении 10^{-3} Па расплав Ж_2 , содержащий ~ 11,5 % O (по массе), разлагается на Cu_2O и газ, а при давлении 16 Па Cu_2O разлагается на газ и расплав Ж_2 , содержащий ~ 10,5 % O (по массе). При давлении 13 Па Ж_2 , содержащая ~ 10 % O (по массе), разлагается на газ и Ж_1 , содержащую ~ 1,5 % O (по массе). Кривую растворимости кислорода в жидкой меди при еще более низких давлениях можно получить как геометрическое место точек пересечения изотермы $t = 1225$ °C с изобарами рис. 266.

Изотерма $t = 1150$ °C пересекает на p – T -диаграмме рис. 270 кривые 9 – 16, 9 – 8 и 5 – 7 трехфазных равновесий: $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$, $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$. На изотермическом сечении рис. 272, б тремя точками пересечения соответствуют три горизонтали безвариантных реакций. При давлении ~ $2 \cdot 10^5$ Па CuO разлагается на расплав Ж_2 и газ. При давлении 10^4 Па расплав Ж_2 , содержащий 14,5 % (по массе) O, разлагается на Cu_2O и газ, а Cu_2O при давлении ~ 1 Па, выделяя кислород, образует жидкую медь, содержащую 1 % (по массе) O. Зависимость растворимости кислорода в жидкой меди задана изотермой $t = 1150$ °C рис. 265.

На изотермическом сечении при температуре 1080 °C (рис. 272, в) тоже четыре

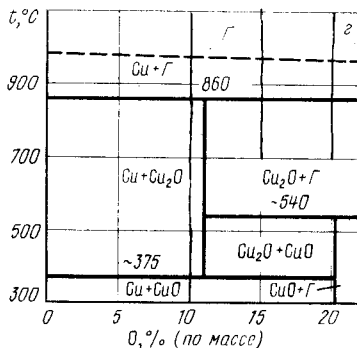
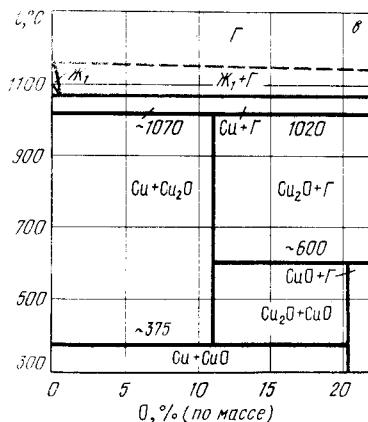
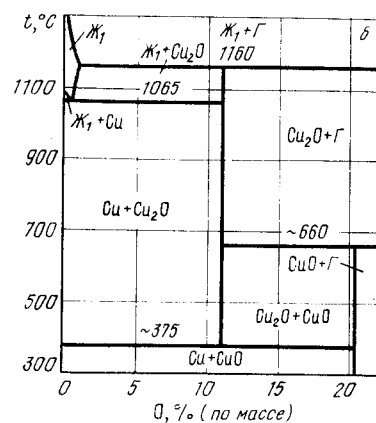
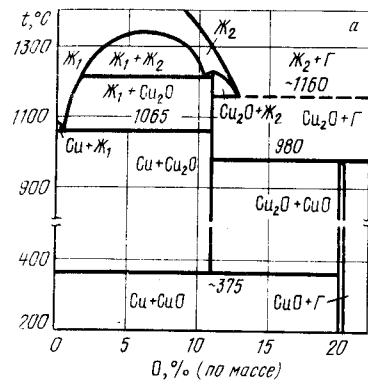


Рис. 271. Изобарные сечения диаграммы состояния системы $\text{Cu} - \text{O}$ при давлениях: 10^4 Па (а), 1 Па (б), 10^{-2} Па (в), 10^{-3} Па (г)

безвариантные реакции. При давлении $3 \cdot 10^4$ Па CuO разлагается на газ и расплав Ж_2 , содержащий 14,1 % (по массе) O. При несколько меньшем давлении расплав Ж_2 , содержащий ~ 13,8 % (по массе) O, разлагается на газ и Cu_2O . Последний при давлении ~ 0,2 Па разлагается на газ и жидкий раствор Ж_1 , содержащий ~ 0,4 % (по массе) O. С дальнейшим понижением давления растворимость кислорода в жидкой меди уменьшается (см. рис. 265) до ~ 0,1 % (по массе) O. Этот раствор при давлении ~ $3 \cdot 10^{-2}$ Па разлагается на газ и твердый раствор кислорода в меди.

Изотерма $t = 900$ °C пересекает на p – T -диаграмме рис. 272, г всего две кривые 3 – 9 и 3 – 5 трехфазных равновесий $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \Gamma$. На изотермическом сечении рис. 272, г при давлении ~ $2 \cdot 10^3$ Па CuO разлагается на Cu_2O и газ, а при давлении ~ $3 \cdot 10^{-2}$ Па Cu_2O разлагается на твердую медь и газ.

На рис. 273 показана pO_2 – T -диаграмма состояния системы $\text{Cu} - \text{O}$ ($p_{\text{общ}} \geq 10^5$ Па). Выше кривых 2 – 3, 3 – 7 и 7 – 8 находится область существования CuO .

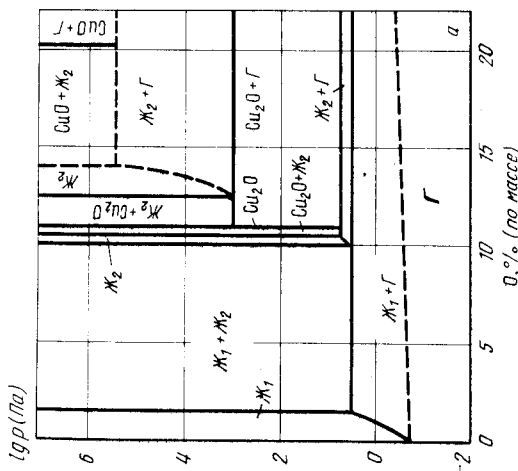
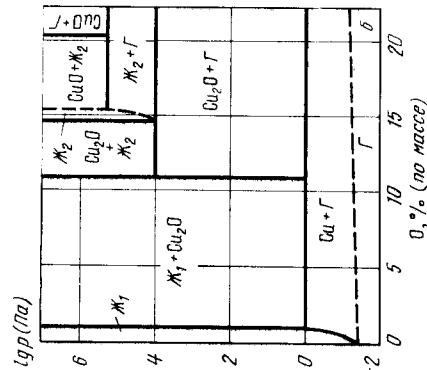
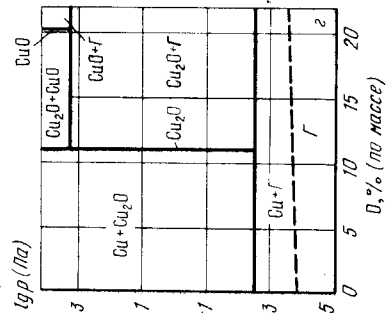
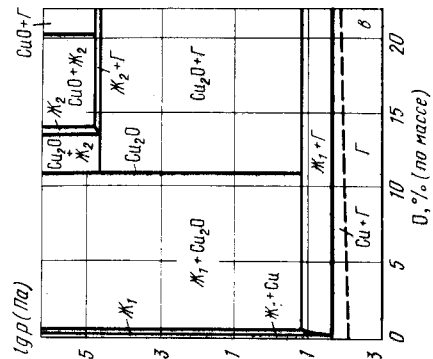
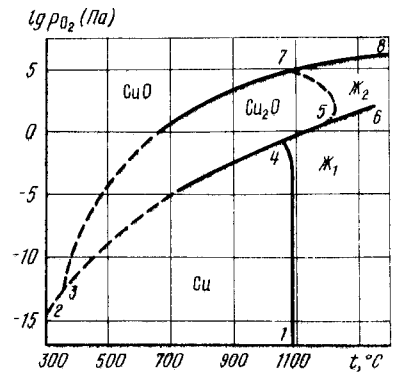


Рис. 272. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Cu - O при температуре 1225 °C (а), 1150 °C (б), 1080 °C (в) и 900 °C (г)

Рис. 273. p_{O_2} - T-диаграмма состояния системы Cu - O ($p_{общ} \approx 10^6$ Па)



Кривыми 3 - 7, 7 - 5, 5 - 4 и 4 - 3 ограничена область существования Cu_2O . Как следует из рис. 273, несмотря на узость области гомогенности Cu_2O , различие в величине парциального давления кислорода на разных границах области гомогенности при 700 - 1000 °C достигает пяти порядков. Ниже кривых 2 - 3, 3 - 4 и левее кривой 4 - 1 существуют твердые растворы кислорода в меди. Жидкость находится правее кривых 1 - 4 и 4 - 5 - 7. Кривая расслоения 5 - 6 разделяет жидкость на две области. Выше этой кривой существует расплав на основе оксида Cu_2O , ниже - расплав на основе меди. Правее критической точки 6 эти расплавы неразличимы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Термодинамические и кинетические константы взаимодействия металлов с газами: Справочник / Под ред. Б.А. Колачева и Ю.В. Левинского. - М.: Metallurgia, 1987. - 360 с.
2. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2. Пер. с англ. - М.: Metallurgia, 1962. - 1488 с.
3. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2. / Пер. с англ. - М.: Metallurgia, 1970. - 427 с.
4. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов / Пер. с англ. - М.: Metallurgia, 1973. - 760 с.
5. Фромм Е., Гебхардт Е. Взаимодействие металлов с газами и углеродом / Пер. с нем. - М.: Metallurgia, 1980. - 711 с.
6. Rhines F.N., Mathewson C.H. // Trans. AIME. 1934. V. 111. P. 337 - 353.
7. Bouillon F., Orszagh J. // J. Phys. Chem. Solids. 1972. V. 33. P. 1533 - 1539.
8. Pastorek R.L., Rapp R.A. // Trans. TMS-AIME. 1969. V. 245. P. 1711 - 1720.
9. Horrigan V.M. // Met. Trans. 1977. V. 8A. P. 785 - 787.
10. Albert E., Kirchheim R., Fromm E. // Gase in Metallen. Deutsche Gesellschaft für Metallkunde. 1979. S. 45 - 49.
11. Narula M.L., Tare V.B., Worrell W.L. // Met. Trans. 1983. V. 14B. P. 673 - 677.
12. Hammer B., Lenz D., Reimers P., Dudzus T., Schmitt B.F. // Metall. 1984. Bd 38. № 1. S. 41 - 45.
13. Freuhan R.J., Richardson F.D. // Trans. AIME. 1969. V. 245. P. 1721 - 1726.
14. Osterwald J., Reimann G., Stichel W. // Z. Phys. Chem. 1969. Bd 66. S. 1.
15. El-Naggar M.M.A., Horsley G.B., Parlee N.A.D. // Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 1994 - 1996.
16. Kayahara Y., Ono K., Oishi T., Moriyama J. // Trans. Jap. Inst. Metals. 1981. V. 22. № 7. P. 493 - 500.

17. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. – 342 с.
 18. Казенас Е.К., Чижиков Д.М., Цветков Ю.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 2. С. 60.
 19. Vogel R., Pocher W. // Z. Metallkunde. 1929. Bd 21. № 10. S. 333 – 337; Bd 21. № 11. S. 368 – 371.
 20. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Пер. с англ. под ред. М.И. Миньшикова. – М.: Мир, 1964. – 715 с.
 21. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. – М.: Metallургия, 1975. – 295 с.
 22. Левинский Ю.В. В сб.: Материалы и процессы космической технологии. – М.: Наука, 1980. С. 81 – 94.

МЕДЬ – СЕРА

Растворимость серы в твердой меди очень мала. Максимальная растворимость серы в твердой меди может быть определена по уравнению [3]

$$\lg c_S [\% (\text{ат.})] = -5600/T + 2,53.$$

Медь с серой образуют сульфиды Cu_2S , $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,79-1,765}\text{S}$ и CuS . Cu_2S имеет три модификации: α , устойчивую до 103,5 °С; β , устойчивую в интервале температур 103,5 – 435 °С, и γ , существующую при температурах выше 435 °С. Сведения о кристаллической структуре сульфидов меди приведены в табл. 22 [1].

Таблица 22. Кристаллическая структура сульфидов меди

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	Орторомбич.	1,190	2,728	1,341
$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	Гексагон.	0,389	–	0,668
$\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$	Кубич.	0,5735	–	–
$\text{Cu}_{1,96}\text{S}$	”	0,5707	–	–
$\text{Cu}_{1,8}\text{S}$	> 78 °С, кубич.	0,5564	–	–
$\text{Cu}_{1,8}\text{S}$	< 78 °С, ромбоэдр.	1,616	($\alpha = 13,56$ °С)	–
CuS	Гексагон.	0,3796	–	1,636

Условия существования низкотемпературных сульфидов меди (< 200 °С) точно не установлены, состав и равновесное давление газа над ними не изучены, поэтому в дальнейшем будут рассмотрены равновесия только выше 200 °С, при которых существуют только сульфиды β - и $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ и CuS . При высоких температурах в системе образуются три жидких раствора: на основе меди (Ж_1), на основе сульфидов (Ж_2) и на основе серы (Ж_3).

Условия равновесия конденсированных фаз в системе $\text{Cu} - \text{S}$ представлены проекцией линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 274) [1 – 3]. Подробный анализ равновесий в конденсированном состоянии содержится в работах [1, 3, 4].

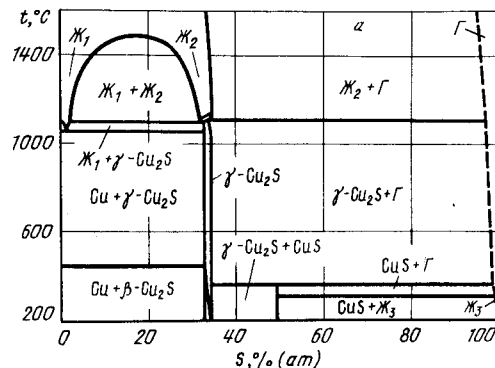


Рис. 274. Проекция линий максимальной растворимости системы $\text{Cu} - \text{S}$ на плоскость температура – состав

Равновесный газ над твердыми и жидкими сплавами системы $\text{Cu} - \text{S}$ состоит в основном из молекул S_2 и атомов Cu . Парциальное давление последних становится соизмеримым с парциальным давлением паров серы в смесях $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{S}$ и $\text{Ж}_1 + \text{Ж}_2$ исходя из того, что давление пара над чистой медью выше давления серы над Cu_2S и Ж_2 . Следует все же отметить, что анализ конденсатов после испарения смесей $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{S}$ не обнаружил в них следов меди [3].

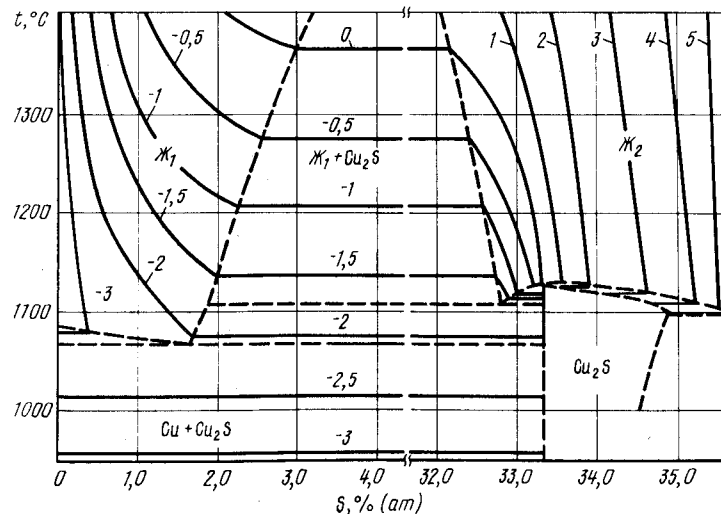


Рис. 275. Изобары растворимости серы в сплавах $\text{Cu} - \text{S}$ [пунктирными линиями показаны границы фазовых областей. Цифры у изобар – значения $\lg p$ (p в Па)] [5]

В большинстве работ исследование испарения сплавов системы Cu – S сводилось к измерению парциального давления S_2 . На рис. 275 приведены изобары растворимости серы в сплавах Cu – Cu_2S при температурах выше 1000 °С [5].

Температурные зависимости парциального давления серы над двухфазными сплавами имеют вид [3]:

над смесями Cu + Cu_2S

$$\lg p_{S_2} \text{ (Па)} = -10857/T + 6,191 \quad (430 - 1060 \text{ } ^\circ\text{C});$$

над смесями $Ж_1 + Cu_2S$

$$\lg p_{S_2} \text{ (Па)} = -14426/T + 8,718 \quad (1067 - 1105 \text{ } ^\circ\text{C});$$

над смесями $Ж_1 + Ж_2$

$$\lg p_{S_2} \text{ (Па)} = -12241/T + 7,138 \quad (1105 - 1350 \text{ } ^\circ\text{C});$$

над смесями $Cu_2S + Ж_2$ (обогащенная серой);

$$\lg p_{S_2} \text{ (Па)} = -2010/T + 8,134 \quad (800 - 1250 \text{ } ^\circ\text{C});$$

над смесями $Cu_2S + Ж_3$

$$\lg p_{S_2} \text{ (Па)} = -1845/T + 7,981 \quad (500 - 800 \text{ } ^\circ\text{C});$$

над смесями CuS + S

$$\lg p_{S_2} \text{ (Па)} = -4840/T + 11,439 \quad (350 - 500 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить p – T -диаграмму состояния системы Cu – S (рис. 276).

На диаграмме рис. 276 кривая 15 – 18 обозначает кипение чистой серы. В точке

16 имеет место четырехфазное равновесие $\gamma\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons CuS \rightleftharpoons Ж_3 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 16 – 19 ($\gamma\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons CuS \rightleftharpoons Ж_3$), 16 – 14 ($CuS \rightleftharpoons Ж_3 \rightleftharpoons \Gamma$), 16 – 13 ($CuS \rightleftharpoons \gamma\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons \Gamma$) и 16 – 20 ($\gamma\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons Ж_3 \rightleftharpoons \Gamma$).

Вертикальная линия 1 – 17 равновесия конденсированных фаз $Cu \rightleftharpoons \beta\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons \gamma\text{-Cu}_2S$ при низком давлении (на рис. 276 не показана) заканчивается в точке четырехфазного равновесия $Cu \rightleftharpoons \beta\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons \gamma\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons \Gamma$.

Кривые 2 – 8, 8 – 12 и 8 – 22 относятся к сублимации, кипению и плавлению чистой меди [6].

Точка 6 (температура 1067 °С, давление $\sim 10^2$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $Cu \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \gamma\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons \Gamma$. Парциальное давление серы в этой точке меньше давления пара над чистой медью. Такое положение возможно лишь в том случае, если предположить, что даже при очень малом количестве серы в твердом растворе давление паров меди над этим раствором существенно ниже, чем над чистой медью. Тогда точка 6 и выходящие из нее кривые трехфазных равновесий с участием газа 6 – 3 ($Cu \rightleftharpoons \gamma\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons \Gamma$), 6 – 8 ($Cu \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$) и 6 – 7 ($Ж_1 \rightleftharpoons \gamma\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons \Gamma$) будут расположены при более низких давлениях, чем кривые 2 – 8 и 8 – 12 чистой меди. Давление паров меди в этих равновесиях должно быть соизмеримо с давлением паров серы. (Здесь и далее учтено, что никакие ассоциатов меди с серой в газовой фазе экспериментально не обнаружено.) Выходящая из точки 6 вертикальная кривая 6 – 21 относится к трехфазному равновесию $Cu \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \gamma\text{-Cu}_2S$.

Точка 7 (температура 1105 °С, давление $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\gamma\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 7 – 24, 7 – 10 и 7 – 5 – 9 – трехфазные равновесия $\gamma\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2$, $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и $Ж_2 \rightleftharpoons \gamma\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons \Gamma$. Кривые 7 – 10 и 7 – 5 – 9 также расположены ниже кривой 8 – 12 кипения чистой меди. Кривые 3 – 6, 6 – 7 и 7 – 10 представляют трехфазные равновесия и не могут иметь минимальное давление газа для сплавов всей системы Cu – S. Минимальным давлением могут обладать либо чистые компоненты, либо конгруэнтно испаряющиеся твердые или жидкие фазы. Исходя из этого следует предположить, что $\gamma\text{-Cu}_2S$ и $Ж_2$ определенных составов должны испаряться конгруэнтно, хотя экспериментально конгруэнтное испарение не обнаружено. При построении диаграммы рис. 276 принято, что $\gamma\text{-Cu}_2S$ и $Ж_2$ испаряются конгруэнтно – эти безвариантные равновесия изображены на рис. 276 условно нанесенными кривыми 4 – 5 и 5 – 11. Кривые конгруэнтного испарения 4 – 5 – 1 касаются кривой трехфазного равновесия 7 – 5 – 9 в точке 5. Таким образом, структура p – T -диаграммы состояния системы Cu – S становится подобной структуре p – T -диаграмм состояния некоторых оксидных систем (Fe – O, Co – O, U – O и др.).

Кривая 7 – 10 заканчивается в критической точке 10 (температура 1510 °С, давление ~ 5 Па). Вертикальная линия 9 – 25 соответствует расслоению $Ж_1$ и $Ж_2$.

Кривая 7 – 5 – 9 равновесия $Ж_2 \rightleftharpoons \gamma\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons \Gamma$ имеет минимум по давлению в точке 5 и максимум по температуре в точке 9 (температура 1127 °С, давление ~ 1 Па). Вертикальная касательная в точке 9 к этой кривой обозначает конгруэнтное плавление $\gamma\text{-Cu}_2S$. Продолжение кривой 7 – 5 – 9 до точки 23 соответствует равновесию обогащенных серой $Ж_2$, $\gamma\text{-Cu}_2S$ и газа. Равновесный газ в этом случае состоит уже в основном из молекул S_2 . Кривая 9 – 23 при температуре 795 °С и давлении более высоком, чем это изображено на рис. 276, соединяется с кривой 16 – 20 в точке четырехфазного равновесия $\gamma\text{-Cu}_2S \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Ж_3 \rightleftharpoons \Gamma$.

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы приведены на рис. 277.

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p – T -диаграмме шесть кривых трехфазного равновесия: 14 – 16, 13 – 16, 1 – 17, 6 – 21, 7 – 24 и 9 – 23. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 277, а шесть горизонталей безвариантных реакций. Три из этих горизонталей (точки пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривыми 1 – 17, 6 – 21 и 7 – 24 на p – T -диаграмме) обозначают равновесия только конденсированных фаз 9 – 610

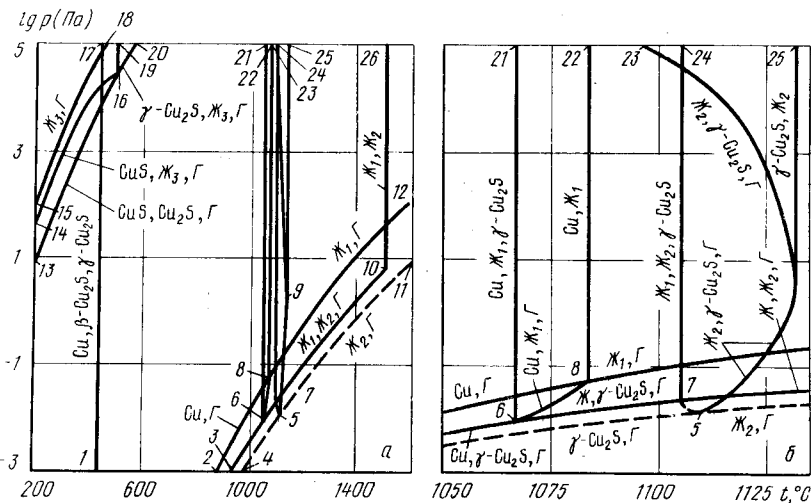


Рис. 276. p – T -диаграмма состояния системы Cu – S в интервале температур 200 – 1500 °С (а) и 1050 – 1150 °С (б)

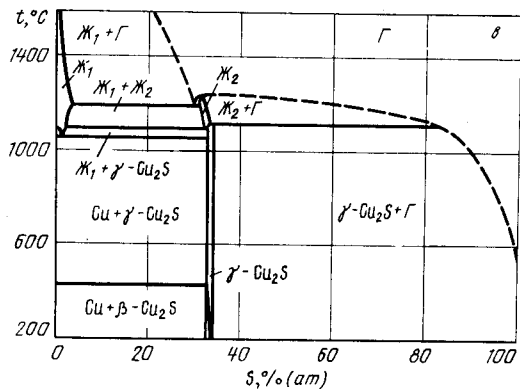
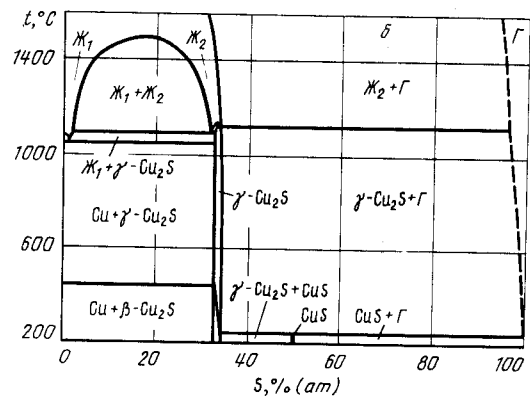
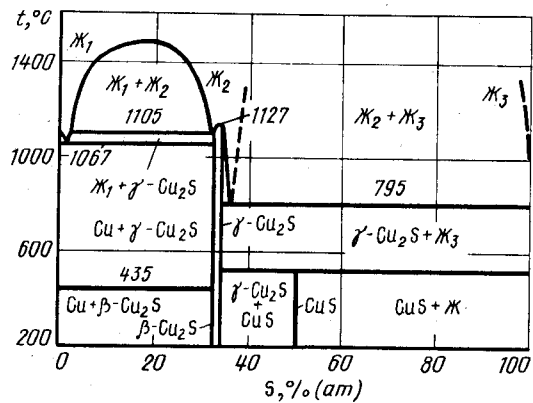


Рис. 277. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Cu - S при давлении 10^3 Па (а), 10 Па (б), 0,1 Па (в)

и остались неизменными по сравнению с диаграммой рис. 274. При температуре 300°C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 14 - 16 на p - T -диаграмме) CuS находится в равновесии с жидкостью и газом, содержащими практически чистую серу. При температуре 360°C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 13 - 16 на p - T -диаграмме) CuS разлагается на $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ и газ. При температуре $\sim 1123^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 9 - 23 на p - T -диаграмме) из $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ и газа образуется Ж_2 , по составу близкая к Cu_2S . При дальнейшем увеличении температуры растворимость серы в Ж_2 задается соответствующей изобарой рис. 275.

На изобарном сечении при давлении 10 Па (рис. 277, б) пять горизонталей безвариантных реакций, так как изобара $p = 10$ Па пересекает пять линий трехфазных равновесий на p - T -диаграмме: 13 - 16, 1 - 17, 6 - 21, 7 - 24 и 9 - 23. На изобарном сечении рис. 277, б те же равновесия, что и на рис. 277, а, за исключением равновесия $\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$. Равновесие $\gamma\text{-Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ сдвинуто в сторону более высоких, а равновесие $\gamma\text{-Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} \rightleftharpoons \Gamma$ - в сторону более низких температур. Растворимость серы в Ж_2 при высоких температурах уменьшена по сравнению с рис. 277, а.

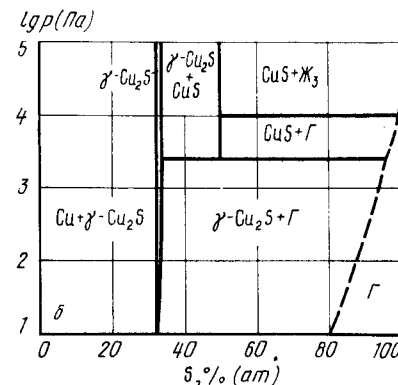
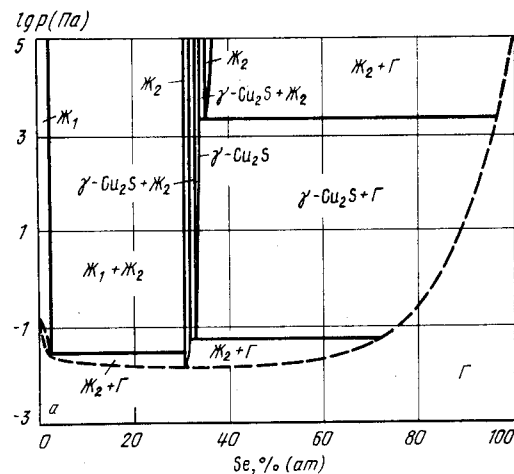


Рис. 278. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Cu - S при температуре 1120°C (а) и 450°C (б)

На изобарном сечении рис. 277, а также пять горизонталей безвариантных реакций – изобара $p = 0,1$ Па пересекает на p – T -диаграмме кривые трехфазных равновесий: 1 – 17, 6 – 21, 7 – 24, 5 – 7 – 9 и 7 – 10. Горизонталей безвариантных реакций $\text{Cu} \rightleftharpoons \beta\text{-Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \gamma\text{-Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ и $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ остались без изменений. При температуре 1123 °С (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 7 – 5 – 9 на p – T -диаграмме) $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ инконгруэнтно разлагается на газ и жидкость, содержащую меньшее количество серы, чем $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$. При температуре 1200 °С (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 7 – 10 на p – T -диаграмме) находятся Ж_1 , содержащая 3 % (ат.) S, Ж_2 , содержащая 32,5 % (ат.) S и газ, состав которого близок к Ж_2 . Испарение Ж_2 происходит конгруэнтно при температуре ~ 1250 °С (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 5 – 11 на p – T -диаграмме).

Изотермические сечения диаграммы состояния системы Cu – S при температурах 1120 °С и 450 °С приведены на рис. 278.

Изотерма $t = 1120$ °С пересекает на p – T -диаграмме кривые трехфазных равновесий: 23 – 9, 9 – 5 и 7 – 10. При давлении $2,5 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1120$ °С с кривой 23 – 9 на p – T -диаграмме) на сечении рис. 278, а нанесена горизонталь безвариантного равновесия $\gamma\text{-Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$. Участвующая в этом равновесии Ж_2 содержит 34 % (ат.) S. Кривая растворимости серы в Ж_2 при более высоких давлениях задается точками пересечения изотермы $t = 1120$ °С с изобарами рис. 275. Так, при давлении 10^5 Па растворимость серы в Ж_2 составляет 35,5 % (ат.). При давлении $7 \cdot 10^{-2}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1120$ °С с кривой 9 – 5 на p – T -диаграмме) $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ разлагается с выделением газа и Ж_2 , содержащей 33 % (ат.) S. При давлении $3 \cdot 10^{-2}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1120$ °С с кривой 7 – 10 на p – T -диаграмме) в равновесии с Ж_2 с 32,7 % (ат.) S находится Ж_1 , содержащая 1,8 % (ат.) S, и газ, состоящий в основном из паров меди. Минимальным давлением в системе (~ $2 \cdot 10^{-2}$ Па) обладает конгруэнтно испаряющийся $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ (точка пересечения изотермы $t = 1120$ °С с кривой 5 – 11 на p – T -диаграмме). Последнее обстоятельство служит еще одним подтверждением необходимости присутствия на p – T -диаграмме линии конгруэнтного испарения Cu_2S .

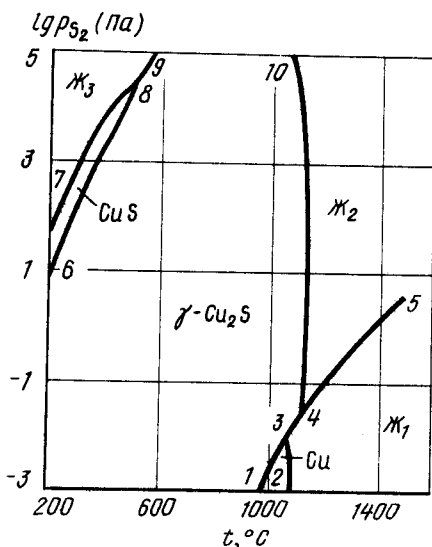


Рис. 279. p_{S_2} – T -диаграмма состояния системы Cu – S ($p_{\text{общ}} \geq 10^5$ Па)

Изотерма $t = 450$ °С пересекает на p – T -диаграмме только две линии трехфазного равновесия: 4 – 16 и 13 – 16. Поэтому на изотермическом сечении рис. 278, б две горизонталей безвариантных реакций. При давлении 10^4 Па (точка пересечения изотермы $t = 450$ °С с кривой 14 – 16 на p – T -диаграмме) в равновесии с CuS находятся Ж_3 и газ, состоящие практически из чистой серы. При давлении $6 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 450$ °С с кривой 13 – 16 на p – T -диаграмме) CuS разлагается на $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ и газ. Остальные превращения с участием газовой фазы в системе Cu – S при этой температуре происходят при давлениях, гораздо более низких, чем 10^{-3} Па.

На рис. 279 показана p_{S_2} – T -диаграмма состояния системы Cu – S при $p_{\text{общ}} \geq 10^5$ Па. Область твердых растворов серы в меди ограничена кривыми 1 – 3 и 3 – 2, $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ – кривыми 6 – 8 – 9 и 1 – 3 – 4 – 10, CuS – кривыми 7 – 8 – 9 и 6 – 9. Левее кривых 7 – 8 – 9 находится область жидких растворов на основе серы, правее кривых 10 – 4, 4 – 3 и 3 – 2 – область жидких растворов на основе меди и сульфидов меди. При низких температурах эти растворы расслаиваются (кривая 4 – 5). Так как в равновесии всех фаз, за исключением твердых и жидких растворов на основе меди, газ состоит в основном из паров серы, то положения кривых 7 – 8, 6 – 8, 8 – 9, 10 – 4 совпадают с положением аналогичных кривых на p – T -диаграмме рис. 276. Кривые 1 – 3, 3 – 4 и 4 – 5 расположены несколько ниже кривых 3 – 6, 6 – 7 и 7 – 10 на p – T -диаграмме, так как из общего давления газа над первыми тремя равновесиями исключено парциальное давление паров меди.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975. – 220 с.
2. Moulki M., Osterwald J. // Z. Metallkunde. 1979. Bd 70. S. 808 – 810.
3. Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 272 с.
4. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1983. V. 4. № 3. P. 254 – 271.
5. Elliott J.F. // Metal. Trans. 1976. V. 7B. P. 17 – 33.
6. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.

МЕДЬ – СЕЛЕН

Растворимость селена в твердой меди составляет [1]:

$t, ^\circ\text{C}$	500	600	950	1000	1050	1083
$c_{\text{Se}}, \% \text{ (ат.)} \times 10^4$	3	10	120	154	193	222

В системе Cu – Se образуются селениды Cu_2Se , Cu_3Se_2 , CuSe и CuSe_2 . Cu_2Se имеет высокотемпературную (β) и низкотемпературную (α) модификации. Возможно существование и третьей (β') модификации [2]. CuSe также имеет высокотемпературную (β) и низкотемпературную (α) модификации. Сведения о кристаллической структуре селенидов меди приведены в табл. 23.

Представление о фазовых переходах в системе Cu – Se дает проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 280) [4, 5]. Как следует из рис. 280, в системе образуются три жидких раствора: на основе меди (Ж_1), на основе селенидов меди (Ж_2) и на основе селена (Ж_3). Условия $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переходов селенидов Cu_2Se и CuSe точно не установлены, не исследовано также дав-

Таблица 23. Кристаллическая структура селенидов меди

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	Кубич.	0,5747	-	-
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	"	0,5840	-	-
Cu_3Se_2	Ромбич.	0,427	0,639	1,244
$\alpha\text{-CuSe}$	Гексагон.	0,3938	-	1,726
$\beta\text{-CuSe}$	Орторомб.	0,681	0,401	1,709
CuSe_2	"	0,501	0,619	0,3741

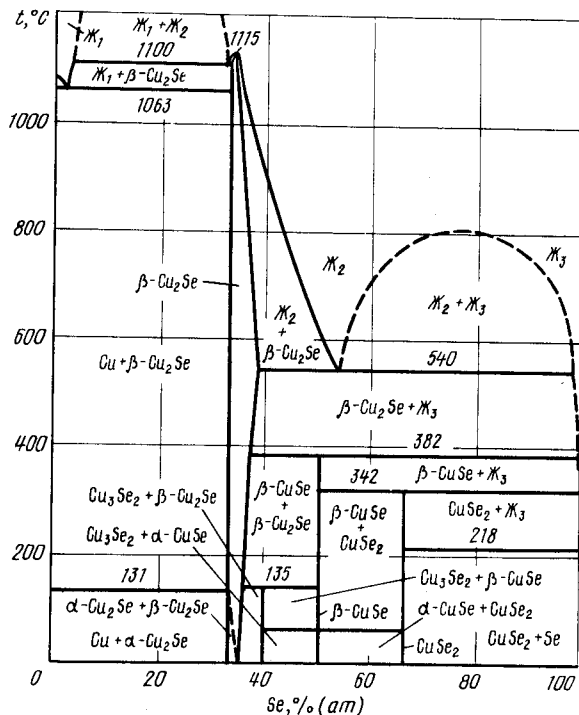


Рис. 280. Проекция линий максимальной растворимости системы Cu - Se на плоскость температура - состав [4, 5]

ление пара над низкотемпературными модификациями Cu_2Se и CuSe . Поэтому в дальнейшем будет рассмотрено влияние давления на равновесие только при температурах выше 200 °C.

Равновесный газ над селенидами меди состоит из молекул Se_2 , Se_3 , Se_4 , Se_6 , Se_7 , Se_8 , причем основную часть давления составляют пары Se_2 [6].

Температурная зависимость равновесного давления селена над двухфазными сплавами выражается уравнениями [4]:

$$\lg p_{\text{Se}_2} (\text{Па}) = -12970/T + 7,950 \quad (\text{Cu} + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}, 560 - 1000 \text{ °C})$$

$$\lg p_{\text{Se}_2} (\text{Па}) = -9917/T + 16,639 \quad (\beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \beta\text{-CuSe}, 253 - 382 \text{ °C})$$

$$\lg p_{\text{Se}_2} (\text{Па}) = -7922/T + 13,752 \quad (\beta\text{-CuSe} + \text{CuSe}_2, 200 - 342 \text{ °C}).$$

Для давления диссоциации $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ в работе [6] получены значения, хорошо согласующиеся с данными работы [4]. Следует отметить, что давление селена при диссоциации Cu_2Se очень близко к давлению паров меди над чистой медью [7]. Поэтому в общем давлении над смесями $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{Se}$ значения парциальных давлений паров Se_2 и Cu должны быть соизмеримы.

Существующие экспериментальные данные (в основном данные работы [4]) положены в основу $p - T$ -диаграммы состояния системы Cu - Se (рис. 281).

На диаграмме рис. 281 кривые 12 - 14 и 14 - 23 обозначают сублимацию и кипение чистого селена [8], а кривая 14 - 18 - его плавление. Аналогично этому кривые 2 - 3 и 3 - 5 обозначают сублимацию и кипение чистой меди, кривая 3 - 26 - ее плавление.

Точка 13 указывает положение четырехфазного равновесия $\text{CuSe}_2 \rightleftharpoons \text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 13 - 11 ($\text{CuSe}_2 \rightleftharpoons \text{Se} \rightleftharpoons \Gamma$), 13 - 14 ($\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$), 13 - 17 ($\text{CuSe}_2 \rightleftharpoons \text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_3$) и 13 - 15 ($\text{CuSe}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$). В точке 15 в равновесии находятся четыре фазы: $\text{CuSe}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-CuSe} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$.

Кроме кривой 15 - 14 из нее выходят кривые трехфазных равновесий 15 - 19 ($\text{CuSe}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-CuSe} \rightleftharpoons \text{Ж}_3$), 15 - 10 ($\text{CuSe}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-CuSe} \rightleftharpoons \Gamma$) и 15 - 16 ($\beta\text{-CuSe} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$). Точка 16 соответствует положению четырехфазного равновесия $\beta\text{-CuSe} \rightleftharpoons \beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 16 - 20, 16 - 9 и 16 - 22 - трехфазным равновесиям $\beta\text{-CuSe} \rightleftharpoons$

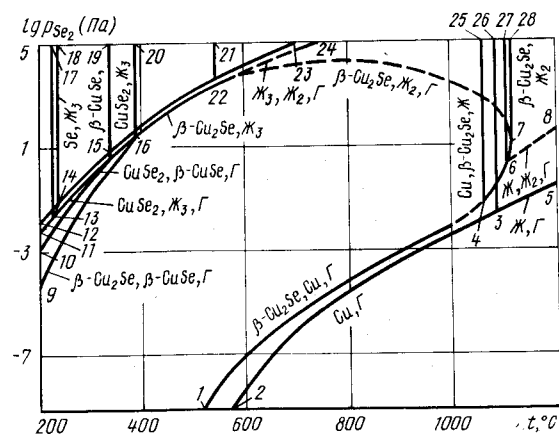


Рис. 281. $p - T$ -диаграмма состояния системы Cu - Se

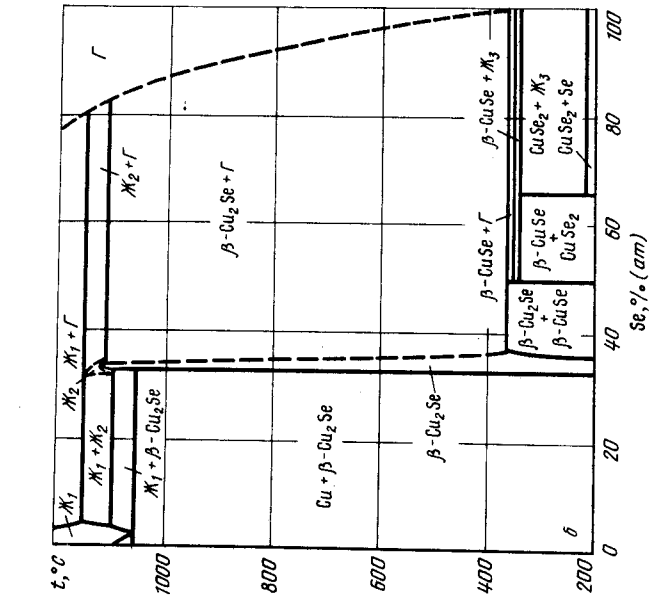
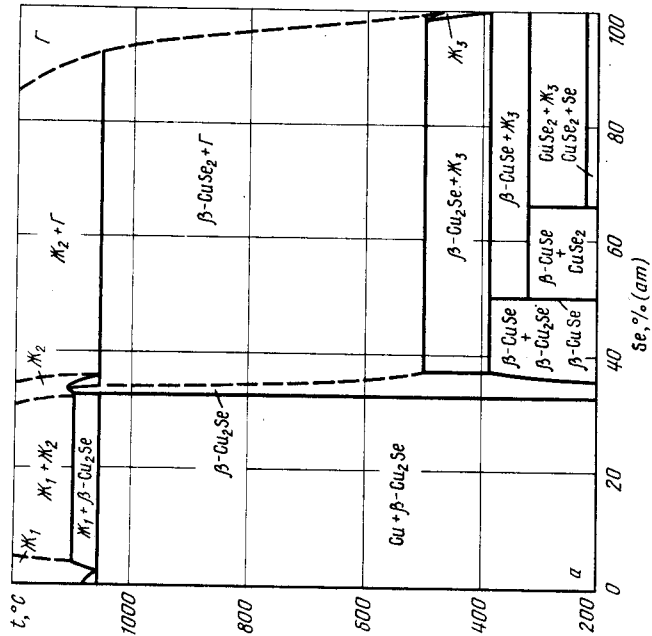


рис. 282. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Cu - Se при давлении 10^3 Па (а) и 10^4 Па (б)

$\rightleftharpoons \beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_3$, $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \beta\text{-CuSe} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \Gamma$. Четырехфазное равновесие $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ обозначено точкой 22. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий 22 - 21 ($\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$), 22 - 24 ($\text{Ж}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 22 - 7 ($\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Кривая 22 - 24 расслоения Ж_2 и Ж_3 заканчивается в критической точке при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$.

Кривая 22 - 7 трехфазного равновесия $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ продолжается до точки 6 четырехфазного равновесия $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$. Вертикальная касательная 7 - 28 к кривой 22 - 7 - 6 обозначает конгруэнтное плавление $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$. Из точки 6 выходят кривые трехфазных равновесий 6 - 27 ($\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$), 6 - 4 ($\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$) и нанесенная ориентировочно кривая 6 - 8 расслоения двух жидкостей $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$.

Точка 4 обозначает положение четырехфазного равновесия $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 4 - 25, 4 - 3 и 4 - 1 - положение трехфазных равновесий $\text{Cu} \rightleftharpoons \beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_1$, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Cu} \rightleftharpoons \Gamma$. Во всех равновесиях системы Cu - Se с участием газа, кроме последнего, общее давление принималось равным парциальному давлению паров селена. В последнем равновесии учтено также парциальное давление паров меди.

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы приведены на рис. 282.

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме семь кривых трехфазных равновесий: 13 - 18, 15 - 19, 16 - 22, 22 - 7, 4 - 25, 6 - 27. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 282, а семь горизонталей безвариантных реакций. Пять из них, соответствующих точкам пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривыми 13 - 18, 15 - 19, 16 - 20, 4 - 25 и 6 - 27, обозначают равновесия только конденсированных фаз и поэтому остались без изменения по сравнению с диаграммой рис. 280. При температуре 500°C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 16 - 22 на p - T -диаграмме) на рис. 282, а нанесена горизонталь равновесия $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ с Ж_3 и газом, а при температуре $\sim 1050^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 22 - 7 на p - T -диаграмме) - горизонталь равновесия $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ с газом и Ж_2 содержащей $\sim 36\%$ (ат.) Se. На изобарном сечении рис. 282, а области Ж_3 и Ж_2 разобщены и ограничены узкими концентрационными пределами.

На изобарном сечении при давлении 10 Па (рис. 282, б) восемь горизонталей безвариантных реакций, соответствующих точкам пересечения изобары $p = 10$ Па с восемью кривыми трехфазных равновесий на p - T -диаграмме: 13 - 17, 15 - 19, 15 - 16, 9 - 16, 4 - 25, 6 - 27, 22 - 7, 6 - 8. Четыре из этих горизонталей (равновесия конденсированных фаз $\text{CuSe}_2 \rightleftharpoons \text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_3$, $\text{CuSe}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-CuSe} \rightleftharpoons \text{Ж}_3$, $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}$ и $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_1$) остались неизменными по отношению к рис. 280 и 282, а. При температуре 350°C (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 15 - 16 на p - T -диаграмме) $\beta\text{-CuSe}$ находится в равновесии с Ж_3 и газом. При температуре 370°C (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 9 - 16 на p - T -диаграмме) $\beta\text{-CuSe}$ разлагается на $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ и газ. При температуре очень близкой к плавлению $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 22 - 7) Ж_2 и $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ находится в равновесии с газом. Фаза $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ плавится конгруэнтно, так как изобара $p = 10$ Па пересекает кривую 7 - 28 на p - T -диаграмме. Область Ж_2 ограничена на диаграмме рис. 282, б как по концентрации, так и по температуре. При температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 6 - 8 на p - T -диаграмме, в равновесии с газом находятся Ж_1 и Ж_2 .

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cu - Se при температуре 600°C показано на рис. 283. Изотерма $t = 600^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 22 - 24, 22 - 7 и 1 - 4. При давлении $\sim 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 600^\circ\text{C}$ с кривой 22 - 24 на p - T -диаграмме) в равновесии с газом находятся Ж_3 содержащая $\sim 98\%$ (ат.) Se, и Ж_2 с 55% (ат.) Se. При чуть более низком давлении (точка пересечения изотермы $t = 600^\circ\text{C}$ с кривой

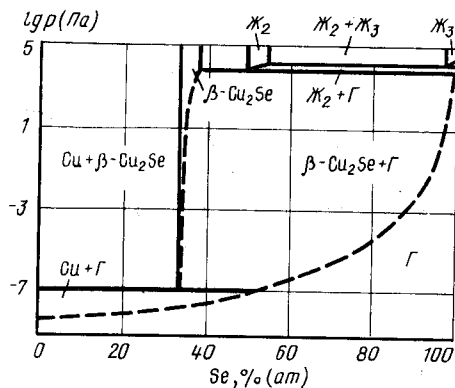


Рис. 283. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Cu - Se при температуре 600 °C

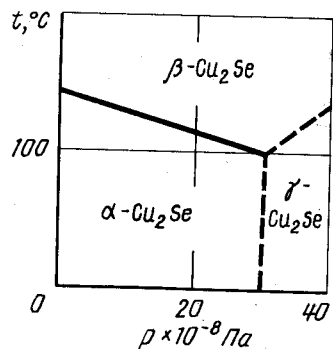


Рис. 284. Влияние высокого давления на фазовые переходы Cu_2Se [3]

22 - 7 на p - T -диаграмме) Ж_2 , содержащая 50 % (ат.) Se, находится в равновесии с $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ и газом. При давлении 10^{-7} Па (точка пересечения изотермы $t = 600$ °C с кривой 1 - 4 на p - T -диаграмме) $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ разлагается на твердый раствор селена в меди и газ, содержащий наряду с селеном довольно большое количество паров меди.

Влияние высокого давления на фазовые переходы Cu_2Se показано на рис. 284 [3]. Структура $\gamma\text{-Cu}_2\text{Se}$ точно не изучена. Тройная точка имеет координаты: температура 100 °C, давление $\sim 3 \cdot 10^9$ Па.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Tayler P.L., Van Wagoner D.L., Pitt C.H. // Metal. Trans. 1976. V. 7B. P. 103 - 106.
2. Бичевава А.Д., Кунчулия Э.Д., Коробов В.К. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 10. С. 1793 - 1795.
3. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. - М.: Наука, 1975. - 220 с.
4. Rai H., Rabenau A. // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. P. 515 - 518.
5. Бабицына А.А., Емельянова Т.А., Черницына М.А. и др. // ЖНХ. 1975. Т. 20. № 11. С. 3093 - 3096.
6. Есиркеченов Г.М., Валиев Х.Х. // Metallurgia и обогащение. 1977. № 12. С. 61 - 65.
7. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 - 313.
8. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. - М.: Наука, 1980. - 276 с.

МЕДЬ - ТЕЛЛУР

В системе Cu - Te взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии очень мала. В системе образуются соединения Cu_2Te , X-фаза, Cu_4Te_3 и CuTe , области гомогенности этих соединений точно не установлены. Теллурид Cu_2Te претерпевает несколько полиморфных превращений. Сведения о кристаллической структуре наиболее устойчивых теллуридов меди приведены в табл. 24 [1].

Таблица 24. Кристаллическая структура теллуридов меди

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
Cu_2Te	> 640 °C, кубич.	0,610	-	-
Cu_2Te	25 °C, гексагон.	1,254	-	2,171
Cu_4Te_3	Тетрагон.	0,397	-	0,612
CuTe	Орторомб.	0,315	0,407	0,692

Условия равновесия конденсированных фаз представлены на проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура - состав (рис. 285) [2].

Равновесный газ над теллуридами состоит в основном из молекул Te_2 , парциальное давление которых можно принять за общее давление газа. Константы тепле-

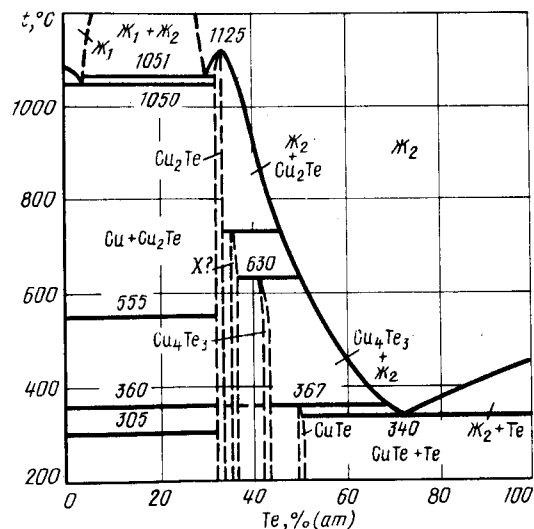


Рис. 285. Проекция линий максимальной растворимости системы Cu - Te на плоскость температура - состав

Таблица 25. Константы температурной зависимости $\lg p$ (Па) = $-A/T + B$ парциального давления Te_2 над сплавами $Cu - Te$

Содержание Te , % (ат.)	A	B	Интервал температуры, °C
80	6074	8,750	425-544
71	6214	8,814	372-485
60	6274	8,801	459-581
50	6679	8,931	667-917
40	8060	9,336	892-997
33,3	1073	7,659	1007-1097
33,3	11285	10,828	858-1020

ратурной зависимости парциального давления Te_2 над жидкими сплавами с 40 - 80 % (ат.) Te и твердым Cu_2Te приведены в табл. 25 [2, 3].

Участок $p - T$ -диаграммы состояния системы $Cu - Te$ исследован в работе [3]. Данные этой работы положены в основу диаграммы рис. 286.

На диаграмме рис. 286 кривые 3 - 6 и 6 - 17 соответствуют сублимации и кипению чистого теллура, а кривая 6 - 14 - его плавлению.

Точка 4 (температура 340 °C, давление 2 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $Te \rightleftharpoons CuTe \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 4 - 12 равновесия конденсированных фаз $CuTe \rightleftharpoons Te \rightleftharpoons Ж_2$ вертикальна, кривые 4 - 6 и 4 - 5 равновесий $Te \rightleftharpoons \Gamma$ и $CuTe \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$

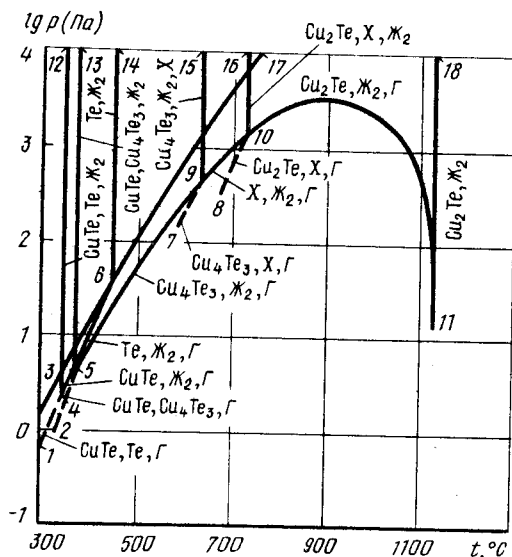


Рис. 286. $p - T$ -диаграмма состояния системы $Cu - Te$

нанесены по экспериментальным данным [3], кривая 4 - 1 равновесия $CuTe \rightleftharpoons Te \rightleftharpoons \Gamma$ показана ориентировочно.

В точке 5 (температура 367 °C, давление 4 Па) в равновесии находятся четыре фазы: $CuTe \rightleftharpoons Cu_4Te_3 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Кривая равновесия трех конденсированных фаз $CuTe \rightleftharpoons Cu_4Te_3 \rightleftharpoons Ж_2$ вертикальна, кривая 5 - 2 ($CuTe \rightleftharpoons Cu_4Te_3 \rightleftharpoons \Gamma$) намечена ориентировочно, а кривая 5 - 9 ($Cu_4Te_3 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$) нанесена по данным [3].

Точка 9 (температура 630 °C, давление $4 \cdot 10^3$ Па) обозначает четырехфазное равновесие $Cu_4Te_3 \rightleftharpoons X \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 9 - 15, 9 - 7 и 9 - 10 - трехфазные равновесия $Cu_4Te_3 \rightleftharpoons X \rightleftharpoons Ж_2$, $Cu_4Te_3 \rightleftharpoons X \rightleftharpoons \Gamma$ и $X \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$.

Четырехфазному равновесию $Cu_2Te \rightleftharpoons X \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$ соответствует точка 10 (температура ~ 727 °C, давление $\sim 1,3 \cdot 10^3$ Па), а трехфазным равновесиям $Cu_2Te \rightleftharpoons X \rightleftharpoons Ж$, $Cu_2Te \rightleftharpoons X \rightleftharpoons \Gamma$ и $Cu_2Te \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$ - кривые 10 - 16, 10 - 8 и 10 - 11. Последняя кривая, построенная по экспериментальным данным [3], имеет максимум по давлению и температуре. В точке 11 (температура 1125 °C) к кривой 10 - 11 проведена вертикальная касательная 11 - 18 конгруэнтного плавления Cu_2Te .

Трехфазные равновесия с участием газовой фазы для сплавов, содержащих меди более чем в Cu_2Te , не исследованы.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы $Cu - Te$ при давлении $5 \cdot 10^3$ Па показано на рис. 287.

Изобара $p = 5 \cdot 10^3$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме кривые трехфазных равновесий 4 - 12, 5 - 13, 9 - 15, 10 - 16 и дважды кривую 10 - 11. Поэтому на изобарном сечении рис. 287 при содержании теллура более 33,3 % (ат.) расположены шесть горизонталей безвариантных реакций. Четыре из них (точки пересечения изобары $p = 5 \cdot 10^3$ Па с кривыми 4 - 12, 5 - 13, 9 - 15 и 10 - 16) относятся к равновесию только конденсированных фаз и остались неизменными по отношению к диаграмме рис. 285. При температуре 780 °C (низкотемпературная точка пересечения изобары $p = 5 \cdot 10^3$ Па с кривой 10 - 11 на $p - T$ -диаграмме) $Ж_2$, содержащая 44 % (ат.) Te , разлагается на Cu_2Te и газ. При более низких температурах растворимость теллура в жидкости определяется уравнениями температурной зависимости парциального давления теллура над жидкими сплавами, константы которых приведены в табл. 25. В частности, при температурах 690 и 670 °C жидкость содержит соответственно 60 и 80 % (ат.) Te . Между температурами 780 и 1020 °C Cu_2Te находится в равновесии с газом. При этих температурах во всем интервале концентраций в

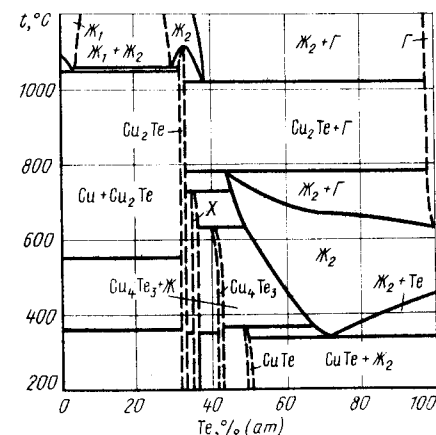


Рис. 287. Изобарное сечение $p - T$ -диаграммы состояния системы $Cu - Te$ при давлении $5 \cdot 10^3$ Па

системе нет жидкости. При температуре 1020 °С (высокотемпературная точка пересечения изобары $p = 5 \cdot 10^3$ Па с кривой 10 – 11 на $p - T$ -диаграмме) из Cu_2Te и газа вновь появляется Ж_2 , содержащая 38 % (ат.) Те. С дальнейшим повышением температуры растворимость теллура в Ж_2 должна уменьшаться.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. – М.: Наука, 1975. – 220 с.
2. Глазов В.М., Бурханов А.С. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16. № 4. С. 565 – 585.
3. Пашинкин А.С., Павлова Л.М., Амиров Р.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 12. С. 2088 – 2091.

ДИСПРОЗИЙ – ВОДОРОД

Диспрозий образует два гидроксида. Дигидрид (условная формула DyH_2) имеет г.ц.к. решетку типа флюорита с $a = 0,3201$ нм; тригидрид (условная формула DyH_3) имеет г.п.у. решетку с параметрами: $a = 0,6359$ нм, $c = 0,6615$ нм [1, 2].

Равновесное давление водорода над его твердым раствором в диспрозии показано на рис. 288, а изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Dy} - \text{DyH}_2$ – на рис. 289 [4].

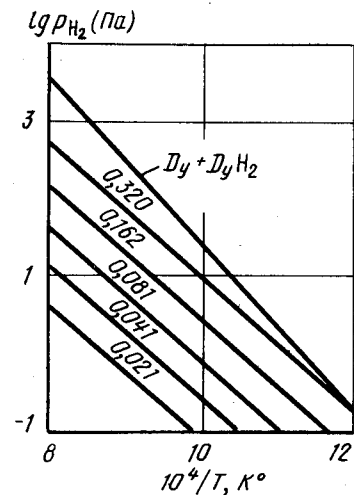


Рис. 288. Равновесное давление водорода над его твердым раствором в диспрозии (цифры над прямыми указывают значение x в формуле DyH_x) [3]

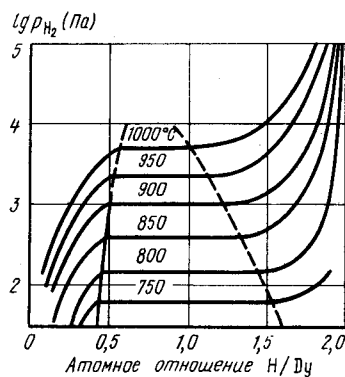


Рис. 289. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Dy} - \text{DyH}_2$ [4]

Зависимость равновесного давления водорода над двухфазными сплавами от температуры выражается уравнением [3]

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = -10930/T + 12,38.$$

Проекция линий максимальной растворимости системы $\text{Dy} - \text{H}$ на плоскость температура – состав, по данным [4, 5], показана на рис. 290.

Рис. 291, на который нанесена температурная зависимость равновесного да-

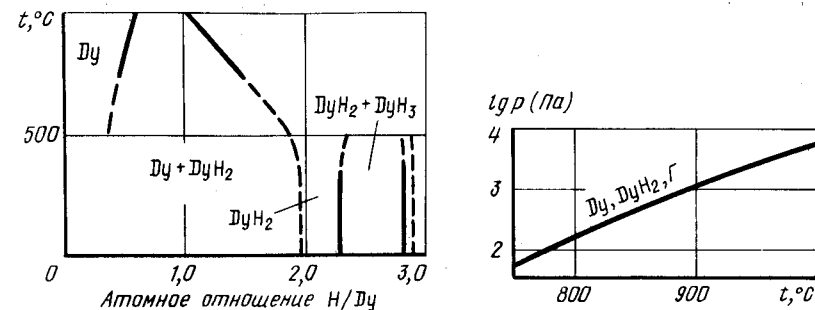


Рис. 290. Проекция линий максимальной растворимости системы $\text{Dy} - \text{H}$ на плоскость температура – состав [4, 5]

Рис. 291. Температурная зависимость равновесного давления водорода над сплавами $\text{Dy} + \text{DyH}_2$

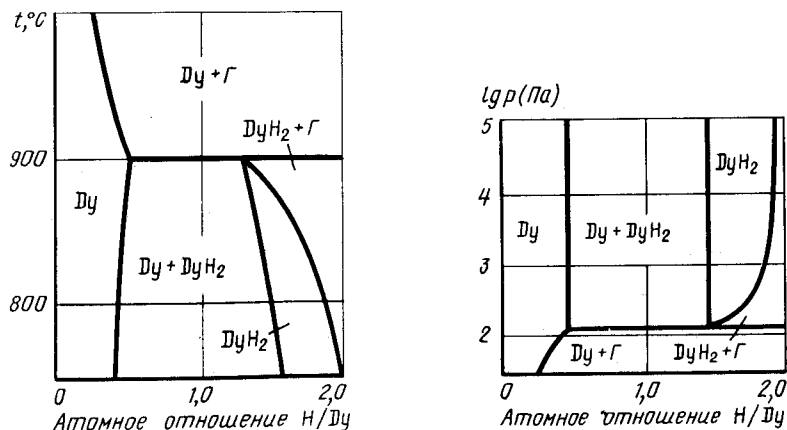


Рис. 292. Изобарное сечение диаграммы состояния системы $\text{Dy} - \text{H}$ при давлении 10^3 Па

Рис. 293. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{Dy} - \text{H}$ при температуре 800 °С

ления водорода над сплавами Dy + DyH₂, можно трактовать как участок $p - T$ -диаграммы состояния с кривой трехфазного равновесия $Dy \rightleftharpoons DyH_2 \rightleftharpoons \Gamma$ или при замене по оси ординат значений общего давления на давление водорода как $p_{H_2} - T$ -диаграмму состояния (при $p_{общ} > 10^4$ Па). В последнем случае выше кривой будет находиться область существования DyH₂, а ниже Dy.

Характерные изобарное (при давлении 10^3 Па) и изотермическое (при температуре $800^\circ C$) сечения диаграммы состояния системы Dy - H приведены на рис. 292 и 293. Изобара $p = 10^3$ Па пересекает кривую трехфазного равновесия $Dy \rightleftharpoons DyH_2 \rightleftharpoons \Gamma$ при температуре $900^\circ C$. При этой температуре на изобарном сечении рис. 292 проведена горизонталь безвариантного разложения DyH₂ на твердый раствор водорода в диспрозии и газ. При этом дигидрид имеет состав DyH_{1,4}, а твердый раствор DyH_{0,5}. При температурах выше $900^\circ C$ растворимость водорода в твердом растворе определяется точками пересечения изобары $p = 10^3$ Па с левыми ветвями изотерм рис. 289, а ниже $900^\circ C$ - точками перегиба на изотермах. Растворимость водорода в DyH₂ при температуре ниже $900^\circ C$ определяется точками пересечения изобары $p = 10^3$ Па с правыми ветвями изотерм рис. 289.

Изотерма $t = 800^\circ C$ пересекает кривую трехфазного равновесия на рис. 291 при давлении 150 Па. При этом давлении, как следует из рис. 293, в равновесии находятся DyH_{0,45}, DyH_{1,47} и газ. Растворимость водорода в твердом растворе при более низких давлениях и в дигидриде при более высоких давлениях задается соответственно левой и правой ветвями изотермы $t = 800^\circ C$ рис. 289.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Pebler A., Wallace W.E. // J. Phys. Chem. 1962. P. 148 - 151.
2. Mansmann M., Wallace W.E. // J. Phys. (Paris). 1964. V. 25. P. 454 - 459.
3. McQuillan A.D. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 49. P. 431 - 438.
4. Gmelin Handbuch der inorganischen Chemie. Teil I. Weinheim: Verlag Chemie, 1978. S. 68.
5. Фромм Е., Гехбардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем.; под ред. Б.В. Линчевского. - М.: Металлургия, 1980. - 712 с.

ЭРБИЙ - ВОДОРОД

Водород в значительных количествах растворяется в α - и γ -модификациях эрбия и снижает температуру аллотропического превращения с $917^\circ C$ для чистого эрбия до эвтектоидной температуры $675^\circ C$ [1].

Эрбий образует два гидрида. Дигидрид эрбия (условная формула ErH₂) имеет г.ц.к. решетку типа флюорита с параметром решетки $a = 0,5124$ нм [2]. Тригидрид эрбия (условная формула ErH₃) имеет г.п.у. решетку с параметрами: $a = 0,3621$ нм, $c = 0,6526$ нм [2].

Изотермы растворимости водорода в системе Er - H показаны на рис. 294 [3], а константы уравнения температурной зависимости давления водорода над сплавами разного состава - в табл. 26.

Точки перегиба на изотермах рис. 294, а и б определяют температурные границы предельно насыщенных фаз, что с учетом данных [1] об эвтектоидном равновесии позволяет представить проекцию линий максимальной растворимости системы Er - H на плоскость температура - состав (рис. 295). На этой проекции границы

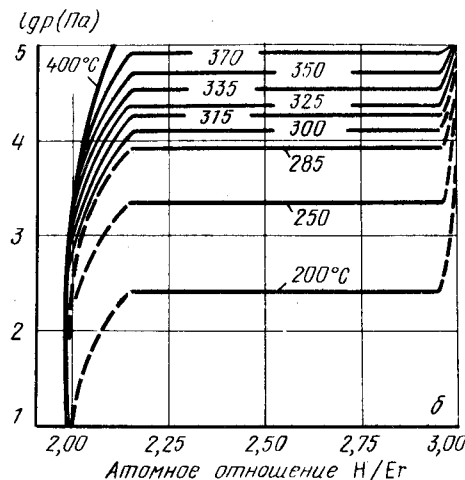
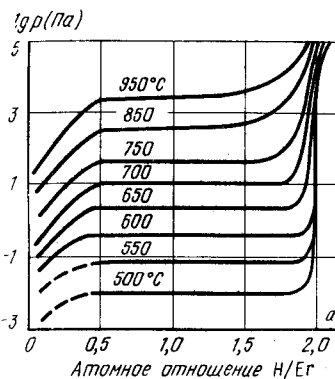


Рис. 294. Изотермы растворимости водорода в сплавах Er - ErH₂ (а) и ErH₂ - ErH₃ (б) [3]

двухфазной области α -Er + γ -Er нанесены ориентировочно. Узкий характер этой области определяется тем, что участвующие в эвтектоидном равновесии при температуре $675^\circ C$ α - и γ -твердые растворы настолько мало отличаются по содержанию водорода, что это практически не заметно на изотермах рис. 294.

$p - T$ -диаграмма состояния системы Er - H представлена на рис. 296. Давление насыщенного пара над α - и γ -Er показано на $p - T$ -диаграмме кривыми 2 - 4 и 4 - 5, полученными экстраполяцией экспериментальных данных [4]. Вертикальная линия 4 - 10 соответствует $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращению эрбия.

В точке 3 осуществляется четырехфазное равновесие α -Er $\rightleftharpoons \gamma$ -Er \rightleftharpoons ErH₂ \rightleftharpoons Γ . Координаты этой точки: температура $675^\circ C$, давление 6 Па. Из точки 3 выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 1 - 3 равновесия α -Er \rightleftharpoons ErH₂ \rightleftharpoons Γ построена по экспериментальным данным [3], как и кривая 3 - 6 равновесия γ -Er \rightleftharpoons ErH₂ \rightleftharpoons Γ . Вертикальная линия 3 - 9 соответствует равновесию трех конденсированных

Таблица 26. Константы уравнения $\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -A/T + B$ температурной зависимости равновесного давления водорода над сплавами Er - H [3]

Состав сплавов	A	B
ErH _{0,1}	9670 ± 130	9,50 ± 0,10
ErH _{0,15}	9730 ± 80	9,73 ± 0,08
ErH _{0,20}	9970 ± 80	10,22 ± 0,08
ErH _{0,25}	10210 ± 80	10,69 ± 0,08
ErH _{0,30}	10450 ± 70	11,14 ± 0,07
ErH _{0,35}	10680 ± 70	11,55 ± 0,07
ErH _{0,40}	10630 ± 140	11,66 ± 0,10
Er + ErH ₂	11500 ± 70	12,69 ± 0,07
ErH ₂ + ErH ₃	4320 ± 50	11,58 ± 0,09

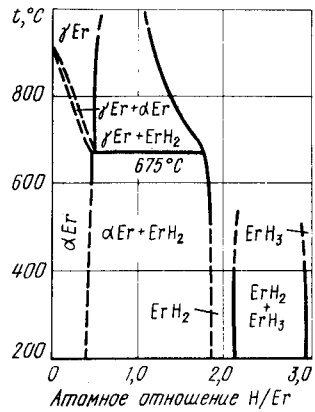


Рис. 295. Проекция линий максимальной растворимости системы Er - H на плоскость температура - состав

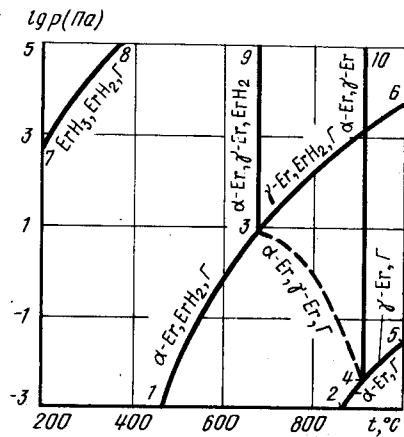


Рис. 296. p - T-диаграмма состояния системы Er - H

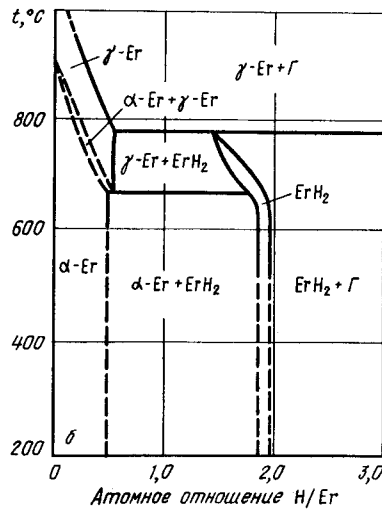
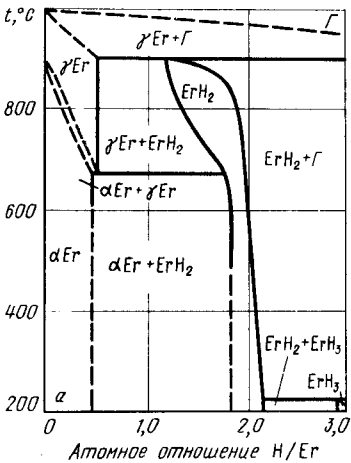


Рис. 297. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Er - H при давлении 10^3 Па (а) и 10^2 Па (б)

фаз $\alpha\text{-Er} \rightleftharpoons \gamma\text{-Er} \rightleftharpoons \text{ErH}_2$. Кривая трехфазного равновесия $\alpha\text{-Er} \rightleftharpoons \gamma\text{-Er} \rightleftharpoons \Gamma$, соединяющая точки 3 и 4, нанесена ориентировочно.

Кривая 7 - 8, построенная по экспериментальным данным [3], представляет равновесие $\text{ErH}_3 \rightleftharpoons \text{ErH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Равновесное давление пара над эрбием на несколько порядков меньше, чем давление водорода над ErH_2 и над ErH_3 . Поэтому при построении кривых 7 - 8, 1 - 3 и 3 - 6 парциальное давление водорода было принято равным общему давлению.

На изобарном сечении диаграммы состояния системы Er - H при давлении 10^3 Па (рис. 297, а) три горизонтали безвариантных равновесий. При 900°C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 3 - 6 на p - T-диаграмме) происходит разложение ErH_2 на твердый раствор водорода в γ -эрбии и газ; γ -эрбий при этом имеет состав $\text{ErH}_{0,5}$, а дигидрид $\text{ErH}_{1,2}$. С понижением температуры растворимость водорода в γ - и α -Er задается точками перегиба на левых ветвях изотермы рис. 294, а в ErH_2 - точками пересечения изобары $p = 10^3$ Па с правыми ветвями этих изотерм.

При температуре 675°C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 3 - 9 на p - T-диаграмме) имеет место эвтектидный распад $\gamma\text{-Er}$ на $\alpha\text{-Er}$ и ErH_2 . Этот участок диаграммы полностью совпадает с соответствующим участком рис. 295, так как давление 10^3 Па выше равновесного давления водорода над всеми твердыми фазами.

При температуре 230°C изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T-диаграмме кривую 3 - 8. Горизонталь при этой температуре на рис. 297, а обозначает разложение ErH_3 на ErH_2 и газ. Состав дигрида при этом $\text{ErH}_{2,15}$, а тригрида $\text{ErH}_{2,9}$. Состав гидридных фаз определен точками перегиба изотермы $t = 230^\circ\text{C}$ рис. 294.

Изобарное сечение при давлении 10^2 Па (рис. 297, б) отличается от рассмотренного выше отсутствием на диаграмме тригрида.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Er - H при температуре 600°C показано на рис. 298. Изотерма $t = 600^\circ\text{C}$ пересекает на p - T-диаграмме

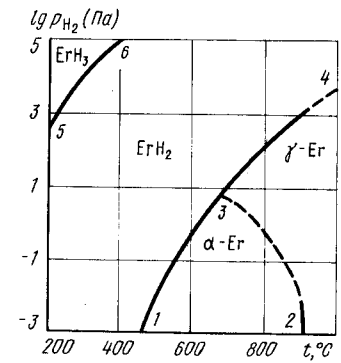
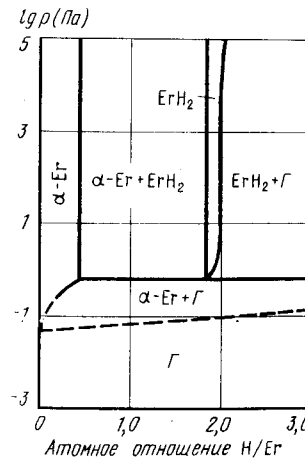


Рис. 298. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Er - H при температуре 600°C

Рис. 299. p_{H_2} - T-диаграмма состояния системы Er - H ($p_{\text{общ}} \geq 10^5$ Па)

только одну кривую 1 – 3 трехфазного равновесия при давлении 0,6 Па. При этом давлении на рис. 298 обозначена горизонталь разложения ErH_2 на $\alpha\text{-Er}$ и газ. В трехфазном равновесии дигидрид имеет состав $\text{ErH}_{1,85}$, а твердый раствор $\text{ErH}_{0,45}$. С понижением давления растворимость водорода в $\alpha\text{-Er}$ задана левой ветвью изотермы $t = 600^\circ\text{C}$ рис. 294, а с повышением давления растворимость водорода в ErH_2 – правой ветвью этой изотермы.

p_{H_2} – T-диаграмма состояния системы Er – H (рис. 299) имеет области существования ErH_3 (выше кривой 5 – 6), ErH_2 (между кривыми 5 – 6 и 1 – 3 – 4), $\gamma\text{-Er}$ (правее кривых 2 – 3 и 3 – 4), $\alpha\text{-Er}$ (ниже кривых 1 – 3 и 3 – 2).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Toguchi K., Tada M., Huang Y.C. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 88. P. 469 – 478.
2. Pebler A., Wallace W.E. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 148 – 151.
3. Lundin C.E. // Trans. AIME. 1968. V. 242. P. 903 – 907.
4. Mac R.W., Bedford R.G. // J. Less-Common Metals. 1980. V. 71. P. 317 – 322.

ЖЕЛЕЗО – ВОДОРОД

При давлениях до 10^7 Па и температурах выше 400°C растворы водорода в железе подчиняются закону Сиверта [1, 2]. В этих условиях растворимость водорода в различных фазах описывается уравнениями:

$$\lg c_{\text{H}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 3,31 - 1268/T \quad (200 - 910^\circ\text{C}, \alpha\text{-Fe}) [3],$$

$$\lg c_{\text{H}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 2,89 - 1562/T \quad (910 - 1391^\circ\text{C}, \gamma\text{-Fe}) [4],$$

$$\lg c_{\text{H}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 2,92 - 1504/T \quad (1391 - 1536^\circ\text{C}, \delta\text{-Fe}) [4],$$

$$\lg c_{\text{H}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 2,485 - 1660/T \quad (1536 - 1700^\circ\text{C}, \text{Ж}) [5].$$

Сведения о растворимости водорода в железе имеются также в работах [1 – 3, 6 – 17].

Гидрид железа с приблизительной формулой $\text{FeH}_{\sim 0,8}$ (ϵ -гидрид) устойчив только при высоких давлениях водорода. Он имеет г.п.у. решетку с параметрами: $a = 0,2686$ нм, $c = 0,4380$ нм [18].

На рис. 300 представлена p – T-диаграмма состояния системы Fe – H в области температур $0 - 2000^\circ\text{C}$ и давлений $10^5 - 10^{11}$ Па. Равновесие различных модификаций чистого твердого и жидкого железа с паром на рис. 300 не показано, так как они находятся при давлениях на много порядков ниже, чем это обозначено на рис. 300. По этой причине при дальнейшем рассмотрении общее давление газа над твердыми растворами принято равным парциальному давлению водорода.

К равновесию чистого железа на p – T-диаграмме относятся линии 2 – 9, 9 – 10, 9 – 11, 3 – 15, 6 – 15 и 15 – 16. Кривая 2 – 9, начинающаяся при низких давлениях в точке трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \epsilon$, обозначает зависимость от температуры $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращения. При относительно низких давлениях она имеет кривизну $dT/dp = -11 \cdot 10^{-8}$ град/Па. Кривая 2 – 9 заканчивается в точке 9 (температура $\sim 450^\circ\text{C}$, давление $\sim 9,7 \cdot 10^9$ Па) [19 – 25] трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \epsilon$. Из точки 9 начинаются кривые 9 – 10 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \epsilon$ и 9 – 11 равновесия $\epsilon \rightleftharpoons \gamma$.

Кривая 3 – 15 равновесия $\gamma \rightleftharpoons \delta$ начинается при низких давлениях в точке трехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{Ж}$. Кривая 6 – 15 равновесия $\delta \rightleftharpoons \text{Ж}$ начинается при низ-

ких давлениях в точке трехфазного равновесия $\delta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Обе кривые сходятся в тройной точке 15 (температура 1718°C , давление $5,2 \cdot 10^9$ Па) [26]. В сторону высоких температур и давлений из этой точки направлена кривая 15 – 16 равновесия $\gamma \rightleftharpoons \text{Ж}$ [19].

Точка 8 (температура $\sim 280^\circ\text{C}$, давление $\sim 5 \cdot 10^9$ Па) [18] обозначает положение четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{Г}$. Положение трех кривых трехфазных равновесий 8 – 7, 8 – 1 и 8 – 12, выходящих из этой точки, определено экспериментально в работе [18]. Кривая 8 – 7 соответствует трехфазному равновесию $\alpha \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \text{Г}$, а кривая 8 – 12 – трехфазному равновесию $\epsilon \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \text{Г}$. Кривая 8 – 1 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \text{Г}$, заканчивающаяся в тройной точке чистого железа $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \text{Г}$, при давлениях ниже $\sim 5 \cdot 10^6$ Па практически сливается с кривой 2 – 9 чистого железа. Положение этой кривой при давлении до $4 \cdot 10^7$ Па экспериментально определено в работе [15]. Из точки 8, как из любой точки четырехфазного равновесия, должны выходить четыре кривые трехфазных равновесий. Четвертой кривой, выходящей из этой точки, должна быть кривая трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \epsilon$, соединяющая точки 8 – 9. Экспериментальных данных о положении этой кривой нет, поэтому на рис. 300 она нанесена пунктиром.

Кривые 4 – 13 и 5 – 14 трехфазных равновесий $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{Г}$ и $\delta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$ начинаются в тройных точках чистого железа и до давления $\sim 5 \cdot 10^6$ Па практически сливаются с кривыми 3 – 15 и 6 – 15 чистого железа. При более высоких давлениях растворение водорода уже заметно увеличивает температуру $\delta \rightleftharpoons \gamma$ -превращения и снижает температуру плавления железа. Кривые 4 – 13 и 5 – 14 нанесены на p – T-диаграмму по экспериментальным данным [15].

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Fe – H при давлении $4 \cdot 10^7$ Па показано на рис. 301 [15]. Аналогичное сечение при давлениях $2 \cdot 10^7$ и $5 \cdot 10^7$ Па экспериментально построено в работах [27, 28].

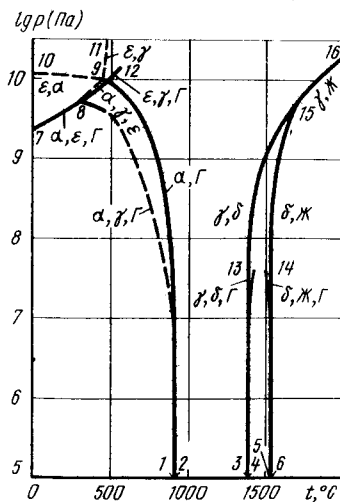


Рис. 300. p – T-диаграмма состояния системы Fe – H

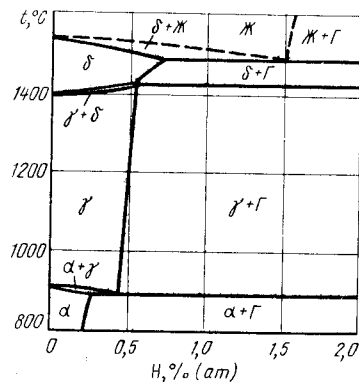


Рис. 301. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Fe – H при давлении $4 \cdot 10^7$ Па [15]

Изобара $p = 4 \cdot 10^7$ Па пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий 1 - 8, 4 - 13 и 5 - 14. В соответствии с этим на рис. 301 три горизонтали безвариантных равновесий.

При температуре 893 °С (точка пересечения изобары с кривой 1 - 8 на p - T -диаграмме) γ -твердый раствор водорода в железе, содержащий ~0,35 % (ат.) Н, разлагается на α -твердый раствор, содержащий ~0,25 % (ат.) Н и газ. При температуре 1408 °С (точка пересечения изобары с кривой 4 - 13 на p - T -диаграмме) γ -твердый раствор, содержащий ~0,55 % (ат.) Н, разлагается на α -твердый раствор [~0,5 % (ат.) Н] и газ. При температуре 1507 °С (точка пересечения изобары с кривой 5 - 14 на p - T -диаграмме) происходит плавление δ -твердого раствора [~0,7 % (ат.) Н] с образованием жидкости [~1,5 % (ат.) Н] и газа.

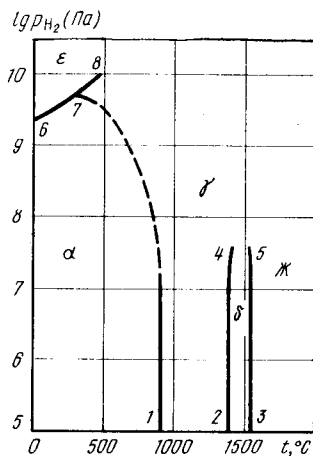


Рис. 302. p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Fe - Н ($p_{общ} \geq 10^{11}$ Па)

На рис. 302 представлена p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Fe - Н. Кривые 6 - 7, 7 - 8 и 7 - 1 (при высоком давлении) нанесены по экспериментальным данным работы [18], а кривые 7 - 1 (при низком давлении), 2 - 4 и 3 - 5 - по экспериментальным данным работы [15]. Область существования α -фазы ограничена кривыми 6 - 7 и 7 - 1. Выше кривых 6 - 7 и 7 - 8 находится ϵ -фаза, между кривыми 7 - 8, 7 - 1 и 2 - 4 γ -фаза, между кривыми 2 - 4 и 3 - 5 δ -фаза, а правее кривой 3 - 5 жидкость.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Hill M.L., Johnson E.W. // Trans. AIME. 1961. V. 221. P. 622 - 626.
- Шаповалов В.И. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1976. № 12. С. 92 - 96.
- Eichenauer W., Kunzig H., Pebler A. // Z. Metallkunde. 1958. Bd 49. S. 220 - 226.
- Schenk H., Lange K.W. // Arch. Eisenhüttenw. 1966. Bd 37. S. 739 - 744.
- Schenk K.H., Kaiser H. // Arch. Eisenhüttenw. 1960. Bd 31. S. 227 - 231.
- Оно К., Rosales L.A. // Trans. AIME. 1968. V. 242. P. 244 - 247.
- Au J.J., Birnbaum H.K. // Scr. Metal. 1973. V. 7. P. 595 - 563.
- Neuman T., Primas D. // Z. Naturforsch. 1966. Bd 21a. № 3. S. 260 - 265.
- Шаповалов В.И., Полторацкий Л.М., Трофименко В.В., Сердюк Н.П. В сб. Фазовые равновесия в мет. сплавах. - М. 1981. С. 280 - 285.
- Weinstein M., Elliott J.F. // Trans. AIME. 1963. V. 227. P. 382 - 399.
- Gunji K., Matoda S., Оно К. // Trans. Res. Inst. Metals (Tokyo). 1964. V. 6. P. 202 - 208.
- Якушев А.М., Явойский В.И. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1962. № 1. С. 52 - 56.
- Лакомский В.И. // Автоматическая сварка. 1963. Т. 6. № 1. С. 36 - 43; ДАН СССР. 1962. Т. 147. С. 628 - 629.

- Blacke P.D., Jordan M.F., Pumphrey W.I. // Iron and Steel Inst. (London). 1962. V. 73. P. 76 - 82.
- Шаповалов В.И., Полторацкий Л.М., Трофименко В.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1977. № 10. С. 100 - 103.
- Fukai Y., Sugimoto H. // Trans. Japan Inst. Metals. 1983. V. 24. P. 733 - 736.
- Choo W.Y., Lee J.Y., Cho G.G., Hwang S.H. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 1285 - 1292.
- Antonov V.E., Belash I.T., Ponyatovsky E.G. // Scr. Metall. 1982. V. 16. P. 203 - 208.
- Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. - М.: Наука, 1979. - 191 с.
- Bundy F.P. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 616 - 620.
- Johnson P.C., Stein B.A., Davis R.S. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 55 - 59.
- Millet L.E., Decker D.L. // Phys. Lett. 1969. V. A29. P. 7 - 13.
- Blackburn L.D., Kaufman L., Cohen M. // Acta Metal. 1965. V. 13. P. 533 - 539.
- Stepakoff G.L., Kaufman L. // Acta Metal. 1968. V. 16. P. 13 - 18.
- Grimvall G. // Phys. Scripta. 1976. V. 13. P. 59 - 65.
- Strong H.M., Tuff R.E., Hanneman R.E. // Met. Trans. 1973. V. 4. P. 2657 - 2662.
- Бунин К.П., Шаповалов В.И., Трофименко В.В. // ЖФХ. 1977. Т. 517 № 8. С. 1967 - 1970.
- Шаповалов В.И., Полторацкий Л.М., Трофименко В.В. - В кн.: Фазовые равновесия в мет. сплавах. М. 1981. - С. 280 - 285.

ЖЕЛЕЗО - АЗОТ

Константы зависимости растворимости азота в различных фазах железа от температуры и давления азота (в пределах соответствия закону Сиверца) представлены в табл. 28.

Предельная растворимость азота в α -железе показана на рис. 303 [4 - 7], а растворимость азота в α -, γ -, δ - и жидком железе при давлении 10^5 Па - на рис. 304 [5, 8 - 25].

Железо образует три стабильных нитрида, сведения о кристаллической структуре которых приведены в табл. 29 [26 - 29].

Равновесная газовая фаза над сплавами системы Fe - N состоит практически из чистого азота. Равновесное давление азота над его твердыми и жидкими растворами в железе характеризуется приведенными в табл. 28 уравнениями. Раство-

Таблица 28. Константы зависимости $\lg c_N$ [% (ат.)] = $0,5 \lg p_N - A - B/T$ растворимости азота в различных фазах железа

Фаза	A	B	Интервал температур, °С	Источник
α	2,66	1825	500-910	[1]
α	3,37	1830	720-850	[2]
γ	3,83	-420	910-1400	[1]
δ	3,08	1300	1400-1536	[1]
Ж	3,12	251	1536-1750	[1]
Ж	3,616	293	1600-2100	[3]

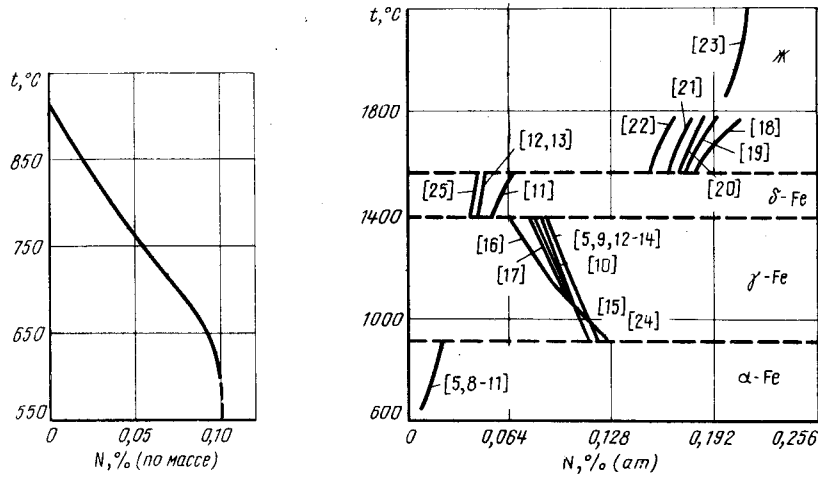


Рис. 303. Предельная растворимость азота в α -железе [26 – 29]

Рис. 304. Растворимость азота в α -, γ -, δ - и жидком железе при давлении 10^5 Па

Таблица 29. Кристаллическая структура и области гомогенности нитридов железа [26 – 29]

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм			Область гомогенности, % (по массе)
		a	b	c	
γ' (Fe_4N)	Кубич.	0,379–0,380	–	–	5,64–6,14
ϵ (Fe_3N)	Гексагон.	0,266–0,276	–	0,434–0,442	8,25–11,0
ξ (Fe_2N)	Ромбич.	0,2764	0,4829	0,4425	11,0–11,3

рение азота снижает температуру $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ - и $\delta \rightleftharpoons \text{Ж}$ -превращений и повышает температуру $\gamma \rightleftharpoons \delta$ -превращения. Изотермы растворимости азота в γ -, δ - и жидких растворах показаны на рис. 305 [30].

Равновесное давление азота при диссоциации γ' -фазы (Fe_4N) в области температур 50 – 590 °C равно [31]:

$$\lg p_{\text{N}_2} (\text{Па}) = -481/T + 9,2,$$

а при диссоциации ϵ -фазы составляет [32]:

Температура, °C.....	400–500	500–550	600
Давление N_2 , Па.....	$1,20 \cdot 10^9$	$1,23 \cdot 10^9$	$1,36 \cdot 10^9$

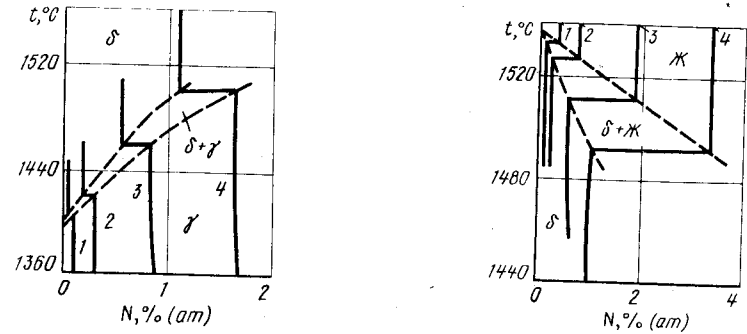


Рис. 305. Изотермы растворимости азота в γ - и δ -железе (а) и δ -железе и жидком железе (б) (пунктирными линиями обозначены пределы растворимости азота в различных фазах) [36]:
1 – 10^5 Па; 2 – 10^6 Па; 3 – 10^7 Па; 4 – $4 \cdot 10^7$ Па

Проекция линий максимальной растворимости в системе железо – азот на плоскость температура – состав с учетом экспериментальных и расчетных данных представлена на рис. 306 [4, 33, 34]. Концентрация азота на этом рисунке ограничена 25 % (ат.) и равновесия с участием ξ -фазы (Fe_2N) не показаны. Они не будут рассмотрены и в дальнейшем, так как область гомогенности этой фазы и равновесное давление азота над ней точно не установлены.

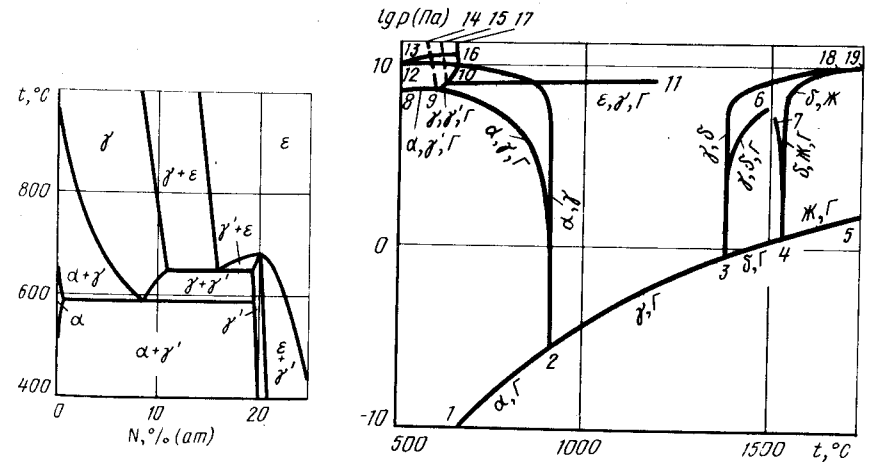


Рис. 306. Проекция линий максимальной растворимости системы Fe – N на плоскость температура – состав [4, 33]

Рис. 307. p – T-диаграмма состояния системы Fe – N

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить участок p - T -диаграммы состояния системы Fe - N (рис. 307).

На рис. 307 кривые 1 - 2, 2 - 3, 3 - 4 и 4 - 5 представляют равновесие различных модификаций чистого железа с газом [35]. Кривые 2 - 12, 3 - 18 и 4 - 18 обозначают $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, $\gamma \rightleftharpoons \delta$ и $\delta \rightleftharpoons \text{Ж}$ -переходы. До давления 10^8 Па эти кривые практически вертикальны. При давлении $5,2 \cdot 10^9$ Па кривые $\gamma \rightleftharpoons \delta$ и $\delta \rightleftharpoons \text{Ж}$ сливаются в точке 18 (температура 1718°C). При более высоких температурах и давлениях (кривая 18 - 19) в равновесии с жидкостью находится γ -фаза [36].

Точка 9 (температура 590°C , давление $5 \cdot 10^8$ Па [34]) соответствует положению четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \gamma' \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 9 - 2 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ при давлениях $10^5 - 10^7$ Па построена с учетом данных [1], а при более высоких давлениях - данных [34]. Кривая 8 - 9 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma' \rightleftharpoons \Gamma$ и кривая 9 - 10 равновесия $\gamma' \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ нанесены по приведенной выше температурной зависимости давления диссоциации γ' -фазы. Кривая 9 - 14 обозначает равновесие трех конденсированных фаз $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \gamma'$. Несмотря на то что в равновесии находятся только конденсированные фазы, эта кривая нанесена пунктиром, так как лежит в области высоких давлений, при которых возможно изменение температуры фазовых переходов.

Точка 10 (температура 650°C , давление $1,5 \cdot 10^9$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \gamma' \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \Gamma$. Кроме уже упомянутой кривой 9 - 10, из этой точки выходят еще три кривые трехфазных равновесий. Кривая 10 - 11 равновесия $\varepsilon \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена с учетом данных [34] и приведенной выше температурной зависимости давления диссоциации γ -фазы. При температурах более 1200°C положение кривой 10 - 11 не определено. Она может заканчиваться в точке четырехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$ или в одной из точек четырехфазного равновесия с участием жидкости. Кривая 10 - 15 равновесия трех конденсированных фаз $\gamma \rightleftharpoons \gamma' \rightleftharpoons \varepsilon$ по тем же причинам, что и кривая 9 - 14, нанесена пунктиром. Кривая 10 - 16 - 13 трехфазного равновесия $\gamma' \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена по данным [34]. Из точки 16 (температура 680°C) выходит кривая 16 - 17 превращения $\gamma' \rightleftharpoons \varepsilon$.

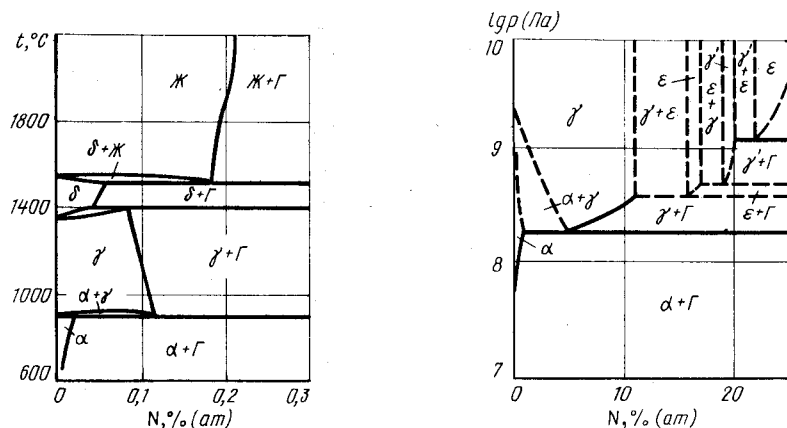


Рис. 308. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Fe - N при давлении 10^5 Па

Рис. 309. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe - N при температуре 660°C

Из точек 3 и 4 равновесий чистого железа выходят кривые 3 - 6 и 4 - 7 трехфазных равновесий $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$ и $\delta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, построенные до давления $4 \cdot 10^7$ Па с учетом изотерм рис. 305. Положение этих кривых при более высоких давлениях не определено. В частности, они могут соединяться в точке четырехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, но могут быть и другие варианты фазовых равновесий.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы железо - азот при давлении 10^5 Па показано на рис. 308. Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме по мере повышения температуры кривые трехфазных равновесий 9 - 2 ($\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$), 6 - 3 ($\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$) и 4 - 7 ($\delta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Давление 10^5 Па ниже давления диссоциации всех нитридов железа, поэтому на изобарном сечении рис. 308 в равновесии с газом находятся только твердые и жидкие растворы азота в железе. На рис. 308 три горизонтали безвариантных равновесий, температуры которых определены точками пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривыми 9 - 2, 6 - 3 и 4 - 7 на p - T -диаграмме. Линии растворимости азота в твердом и жидком железе на рис. 308 перенесены с рис. 304.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe - N при температуре 660°C показано на рис. 309. Изотерма $t = 660^\circ\text{C}$ по мере понижения давления пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 13 - 16 ($\gamma' \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \Gamma$), 16 - 10 ($\gamma' \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \Gamma$), 10 - 11 ($\varepsilon \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$) и 10 - 2 ($\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$). В соответствии с этим на рис. 309 четыре горизонтали безвариантных равновесий. При давлении $1,3 \cdot 10^9$ Па (точка пересечения изотермы $t = 660^\circ\text{C}$ с кривой 13 - 16 на p - T -диаграмме) ε -фаза разлагается на γ' -фазу и газ. При давлении $6 \cdot 10^8$ Па (точка пересечения изотермы $t = 660^\circ\text{C}$ с кривой 16 - 10 на p - T -диаграмме) γ' -фаза разлагается на ε -фазу и газ. В этом равновесии участвуют те же фазы, что и в предыдущем. Отличие заключается лишь в том, что обе твердые фазы в последнем равновесии содержат меньше азота, чем в первом. При еще более низком давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 660^\circ\text{C}$ с кривой 10 - 11 на p - T -диаграмме, ε -фаза разлагается на γ -фазу и газ. Участвующая в этом равновесии γ -фаза содержит 11% (ат.) N. Последующее снижение давления уменьшает растворимость азота в γ -фазе согласно приведенному выше уравнению растворимости азота в γ -фазе. При давлении $2 \cdot 10^8$ Па (точка пересечения изотермы $t = 660^\circ\text{C}$ с кривой 9 - 2 на p - T -диаграмме) γ -фаза, содержащая 4,5% (ат.) N, разлагается на α -фазу и газ. С понижением давления растворимость азота в α -фазе уменьшается, как это следует из приведенной выше зависимости. На рис. 309 границы двухфазных областей нанесены ориентировочно, так как давления достаточно велики для того, чтобы изменять температуру превращения твердых фаз. В частности, в чистом железе при температуре 660°C α -фаза устойчива только до давления $4 \cdot 10^9$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 12 - 2 на p - T -диаграмме), при более высоком давлении устойчивой становится γ -фаза.

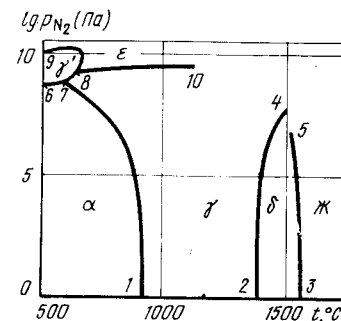


Рис. 310. p_{N_2} - T -диаграмма состояния системы Fe - N ($p_{\text{общ}} \geq 10^{10}$ Па)

На рис. 310 представлена p_{O_2} – T-диаграмма состояния системы Fe – O. Ниже и левее кривых 6 – 7 и 7 – 1 находится область существования α -фазы, между кривыми 7 – 8 и 2 – 4 γ -фазы, между кривыми 2 – 4 и 3 – 5 δ -фазы, правее кривой 3 – 5 жидкости. Область существования γ' -фазы ограничена кривыми 6 – 7, 7 – 8 и 8 – 9. Выше кривых 9 – 8 и 8 – 10 находится область существования ϵ -фазы. Область ξ -фазы расположена, вероятно, вне пределов обозначенных на рис. 310 значений давления и температуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1980. 711 с.
2. Милинская И.Н., Томилин И.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 5. С. 132 – 135.
3. Григоренко Г.М., Торхов Г.Ф., Лакомский В.И. // ДАН СССР. 1970. Т. 194. № 4. С. 881 – 882.
4. Hullert M., Jarl M. // Metal. Trans. 1975. V. A6. № 3. P. 553 – 559.
5. Corney N.S., Turkdogan E.T. // J. Iron Steel Inst. 1955. V. 180. P. 344 – 348.
6. Paranjpe V.G., Cohen M., Bever M.B., Floe C.F. // Trans. AIME. 1950. V. 188. P. 261 – 267.
7. Rawlings R., Tambini D. // J. Iron Steel Inst. 1956. V. 184. P. 302 – 308.
8. Fast J.D., Verrijp M.B. // J. Iron Steel Inst. 1955. V. 180. P. 337 – 343.
9. Fountain R.W., Chipman J. // Trans. AIME. 1958. V. 212. P. 737 – 748.
10. Schenk H., Froberg M.G., Reinders F. // Stahl und Eisen. 1963. Bd 83. S. 93 – 99.
11. Grieveson P., Turkdogan E.T. // Trans. AIME. 1964. V. 230. P. 407 – 414; P. 1604 – 1609.
12. Sieverts A., Zapf G. // Z. phys. Chem. 1935. Bd 172. S. 314 – 315.
13. Sieverts A., Zapf G., Moritz H. // Z. phys. Chem. 1938. Bd 183. P. 19 – 37.
14. Wriedt H.A., Gonzalez O.D. // Trans. AIME. 1961. V. 221. P. 532 – 535.
15. Iwase K., Fukusima N. // Sci. Rep. Tohoku Univ. 1939. V. 27. P. 162 – 188.
16. Mori T., Ichise E. // J. Japan Inst. Metals. 1965. V. 29. P. 1001 – 1005.
17. Koozt T. // Arch. Eisenhüttenw. 1941/42. Bd 15. S. 77 – 82.
18. Schenck H., Froberg M.G., Graf H. // Arch. Eisenhüttenw. 1958. Bd 29. S. 673 – 676.
19. Hubert J.C., Elliott J.F. // Trans. AIME. 1960. V. 218. P. 1076 – 1088.
20. Kashyap V.C., Parlee N. // Trans. AIME. 1958. V. 212. P. 86 – 91.
21. Mackawa S., Nakagawa V. // Tetsu to Hagane. 1959. V. 45. P. 255 – 257.
22. Wada H., Gunji K., Wada T. // Trans. Iron Steel Inst. Japan. 1968. V. 8. P. 323 – 328.
23. Atkinson D., Bodsworth C. // J. Iron Steel Inst. 1970. V. 208. P. 587 – 593.
24. Zitter H., Habel L. // Arch. Eisenhüttenw. 1973. Bd. 44. № 3. P. 181 – 188.
25. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2. / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1962. – 1488 с.
26. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2. / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1970. – 928 с.
27. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
28. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 1. – М.: Наука, 1959. – 756 с.
29. Габидуллин Р.М., Колачев Б.А., Краснова Е.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1980. № 7. С. 5 – 8.
30. Эллиот Д.Ф., Глезер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 362 с.
31. Кричевский И.Р., Хазанова Н.Е. // ДАН СССР. 1950. Т. 71. № 4. С. 677.
32. Agren J. // Metal. Trans. 1979. V. 10A. P. 1847 – 1852.
33. Kunze J. // Steel Res. 1986. V. 57. P. 361 – 367.
34. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.
35. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1979. – 191 с.

ЖЕЛЕЗО – КИСЛОРОД

Растворимость кислорода в твердом железе очень мала и уменьшается с увеличением его чистоты и уменьшением количества дефектов кристаллической решетки. Растворимость кислорода в рекристаллизованном железе высокой чистоты, очищенном зонной плавкой, близка к нулю [1]. Растворимость кислорода в γ -железе намного ниже растворимости в α -железе одинаковой чистоты (рис. 311) [2, 3].

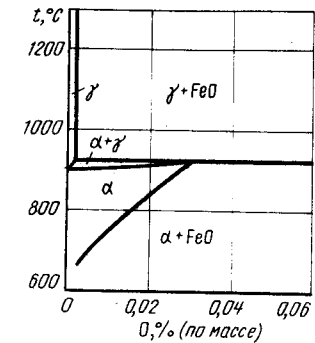


Рис. 311. Растворимость кислорода в α - и γ -железе [2, 3]

Зависимость растворимости кислорода от его давления и температуры в γ -, δ - и жидком железе соответственно равна [4, 5]:

$$\lg c_{O} [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{O_2} - 5,12 + 9150/T \quad (900 - 1391 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_{O} [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{O_2} - 4,15 + 8130/T \quad (1391 - 1527 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_{O} [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{O_2} - 1,81 + 6120/T \quad (1550 - 1700 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Предельная растворимость кислорода в α -, γ -, δ - и жидком железе равна [4 – 7]:

$$\lg c_{O, \text{max}} [\% \text{ (ат.)}] = 2,18 - 6700/T \quad (< 850 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_{O, \text{max}} [\% \text{ (ат.)}] = 0,65 - 4500/T \quad (910 - 1400 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_{O, \text{max}} [\% \text{ (ат.)}] = -0,32 - 2500/T \quad (1390 - 1520 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_{O, \text{max}} [\% \text{ (ат.)}] = 3,23 - 6254/T \quad (1550 - 1700 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Растворение кислорода снижает точку плавления железа на 11 °С [8].

Анализ растворимости кислорода в железе содержится в работах [4 – 13].

При содержании кислорода более 0,56 % (ат.) жидкость в системе железо – кислород расслаивается. Область двухфазной жидкости простирается при температуре 1528 °С до 50,5 % (ат.) O [8].

Железо образует три устойчивых оксида: FeO (вюстит), Fe₃O₄ (магнетит), Fe₂O₃ (гематит).

Вюстит устойчив в области температур от 1424 до 560 °С. При температуре 1424 °С он образуется по перитектической реакции между магнетитом и жидкостью, при температуре 1317 °С вюстит образует эвтектику с γ -железом, а при 560 °С разлагается по эвтектоидной реакции на магнетит и α -железо.

Вюстит обладает широкой областью гомогенности. Границы этой области служили предметом многочисленных исследований, критический обзор которых дан в

работах [13 – 15]. Наиболее достоверными являются данные фундаментальных исследований [8, 15], а также работ [16, 17], согласно которым нижняя граница области гомогенности соответствует содержанию кислорода 22,9 – 23,1 % (по массе), а верхняя 25,60 % (по массе).

Магнетит (Fe_3O_4) стабилен от низких температур до температуры конгруэнтного плавления 1597 °С. При высоких температурах магнетит имеет широкую область гомогенности. Ее низкокислородная граница соответствует строго стехиометрическому составу Fe_3O_4 [8, 18]. Высококислородная граница магнетита соответствует максимальной растворимости в нем Fe_2O_3 при эвтектической температуре 1566 °С и давлении кислорода $1,6 \cdot 10^5$ Па и равна 40 % Fe_2O_3 [19].

У оксида Fe_2O_3 , помимо гематита ($\alpha-Fe_2O_3$), известны еще две модификации: γ и δ . Температурные области существования γ - и δ -фаз и условия их термодинамической стабильности точно не установлены. Полагают, что δ -фаза переходит в α -фазу при температуре 110 °С, а γ -фаза переходит в α -фазу в интервале 150 – 700 °С в зависимости от состава и способа приготовления [15]. Для достижения конгруэнтного плавления гематита требуются давления более $5 \cdot 10^5$ Па [19]. При низких температурах область гомогенности гематита очень узкая. При высоких температурах в нем растворяются небольшие количества Fe_3O_4 : от 0,48 % (мол.) при 900 °С до 4,3 % (мол.) при 1384 °С [15].

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Fe – O при давлении 10^5 Па, дающее представление о равновесиях конденсированных фаз, показано на рис. 312.

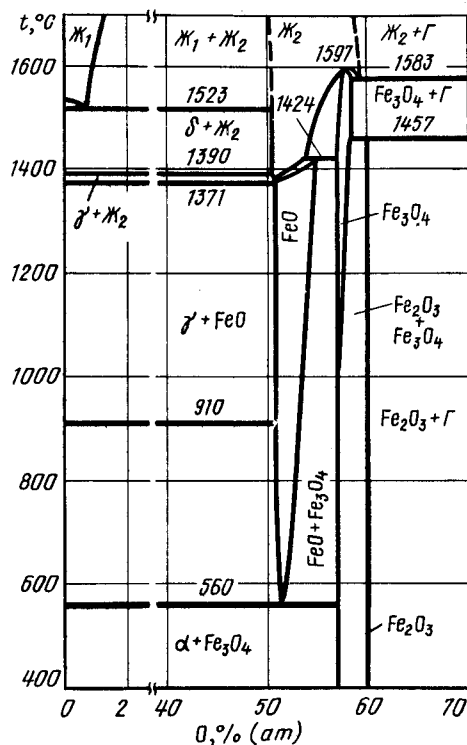


Рис. 312. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Fe – O при давлении 10^5 Па [8]

Поведение конденсированных фаз системы Fe – O при испарении и диссоциации подробно проанализировано в работе [20]. Наиболее сложное поведение при испарении обнаруживают вюстит и расплавы на основе FeO. Экспериментальные исследования и теоретические расчеты [21, 22] показывают, что газовая фаза над FeO состоит в основном из молекул O_2 , FeO и атомов железа, причем давлением молекул FeO можно пренебречь. Во всей температурной области существования вюстита равновесное давление газа над ними меньше, чем над чистым железом, и является вообще минимальным для всех сплавов системы железо – кислород. Внутри вюститной области при каждой температуре один из сплавов испаряется конгруэнтно и именно над ним давление пара минимально, а состав пара равен составу вюстита. Отклонение по составу как влево, так и вправо от конгруэнтно испаряющегося состава приводит к увеличению общего равновесного давления, причем газ в первом случае обогащен по отношению к твердой фазе железом, а во втором случае кислородом.

При исследовании условий равновесия жидкого FeO с газом обнаружено [8], что при температуре 1600 °С расплав состава $FeO_{1,116}$ испаряется конгруэнтно и равновесное давление газа при этом составляет 0,66 Па. Над расплавом других составов равновесное давление превышает эту величину.

Таким образом, среди всех сплавов системы Fe – O (как в твердом, так и в жидком состоянии) минимальное равновесное давление приходится на сплавы, близкие к FeO. Над твердыми и жидкими растворами кислорода в железе основу газа составляют атомы железа, а над всеми оксидами, кроме FeO, равновесный газ состоит практически из чистого кислорода.

Температурные зависимости равновесного давления кислорода над двухфазными сплавами системы железо – кислород, рекомендованные в результате анализа многочисленных экспериментальных данных в работе [11], представлены в табл. 30.

Таблица 30. Константы температурной зависимости $\lg p_{O_2}$ (Па) = $-A/T + B$ равновесного давления кислорода над двухфазными сплавами системы Fe – O

№ равновесия	Конденсированные фазы	A	B	Интервал температур, °С
1	Fe + FeO	27564	11,736	327–1371
1	Fe + FeO	26054	10,939	1371–1528
1	Fe + FeO	24871	10,172	> 1528
2	Fe + Fe_3O_4	22998	13,440	0–560
3	FeO + Fe_3O_4	32287	17,067	560–1424
3	$FeO_{ж}$ + Fe_3O_4	42841	24,006	1424–1597
3	FeO + Fe_3O_4	31734	19,365	100–427
4	Fe_3O_4 + Fe_2O_3	24874	14,325	725–1552
4	Fe_3O_4 + Fe_2O_3	39298	22,228	> 1552

Существенное изменение равновесного давления кислорода происходит внутри областей гомогенности оксидов и расплавов. Изобары рис. 313 [16] демонстрируют изменение парциального давления кислорода внутри области гомогенности вюстита. Изменение парциального давления кислорода в интервале 10^{-5} – 10^5 Па

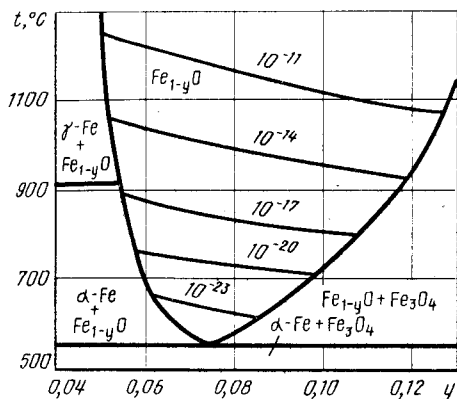


Рис. 313. Изобары растворимости кислорода в вюстите (цифры над изобарами указывают давление кислорода в Па) [16]

над магнетитом показано на рис. 314 [15], а при давлении до $5 \cdot 10^6$ Па – на рис. 315 [19], изотермы растворимости кислорода в гематите – на рис. 316 [15].

Фазовые равновесия в системе Fe – O достаточно сложны, поэтому рассмотрение p – T -диаграммы состояния этой системы целесообразно начать с упрощенной схемы, на которой с целью придания большей наглядности проекция линий трехфазного равновесия не соответствует реальным значениям температуры и давления, а в некоторых случаях даже нарушена последовательность расположения этих линий. Такая схема показана на рис. 317.

На этой схеме кривые 1 – 2 – 3 – 4 – 12 соответствуют равновесному давлению пара над разными модификациями твердого железа и чистым жидким железом. Кривыми 2 – 21, 3 – 26, 4 – 29 обозначены переходы α -Fe \rightleftharpoons γ -Fe; γ -Fe \rightleftharpoons δ -Fe и δ -Fe \rightleftharpoons J_1 соответственно. Из точки 4 плавления чистого железа выходит кривая трехфазного равновесия $\Gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons J_1$ (здесь и далее твердые растворы кислорода в α -Fe, γ -Fe и δ -Fe будут обозначены α , γ и δ).

Эта кривая заканчивается в точке 10, представляющей собой четырехфазное монотектическое равновесие $\delta \rightleftharpoons \Gamma \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons J_2$. Из этой точки начинаются кривые 10 – 11 и 10 – 28 равновесия двух жидкостей с газом ($\Gamma \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons J_2$) и δ ($\delta \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons J_2$).

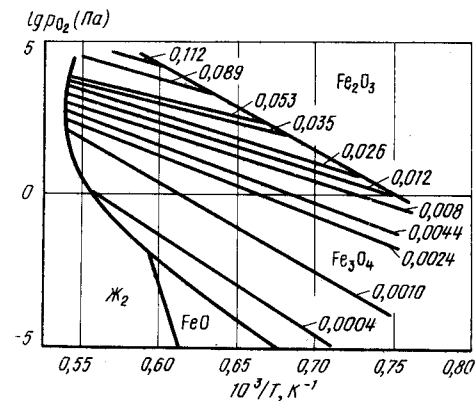
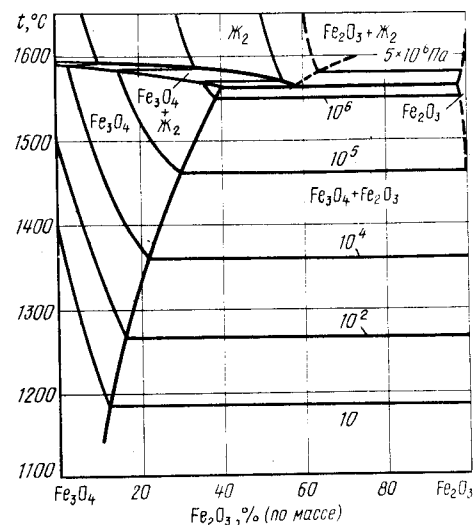


Рис. 314. Зависимость равновесного давления кислорода от температуры над магнетитом различного состава (цифры над кривыми показывают величину отклонения от стехиометрии $Fe_3O_4 + \gamma$) [15]

Рис. 315. Проекция линий максимальной растворимости участка системы Fe – O на плоскость температура – состав и изобары растворимости кислорода в сплавах магнетита с гематитом [19]



Точка 10 кривой трехфазного равновесия $\Gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons J_2$ соединена с точкой 9 четырехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Между точками 9 и 3 находится кривая равновесия двух модификаций железа с газом $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Из точки 9 выходят также кривая 9 – 24 равновесия трех конденсированных фаз $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons J_2$ и кривая трехфазного равновесия $\Gamma \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons J_2$, заканчивающаяся в точке 8 четырехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons FeO \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из точки 8 начинаются три кривые равновесия с участием вюстита. Это кривые 8 – 14 ($\Gamma \rightleftharpoons FeO \rightleftharpoons J_2$), 8 – 7 ($\Gamma \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons FeO$) и 8 – 12 ($FeO \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons J_2$).

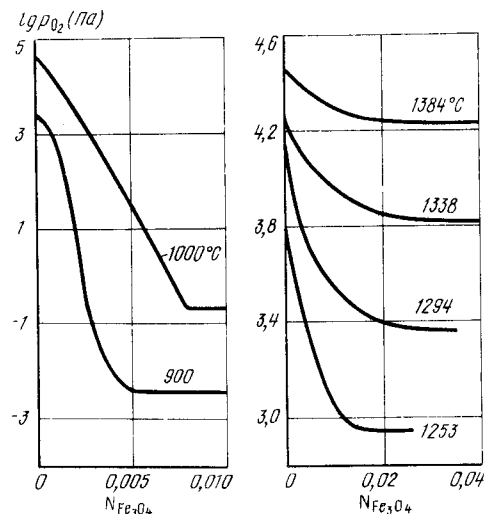


Рис. 316. Изотермы растворимости кислорода в гематите [15]

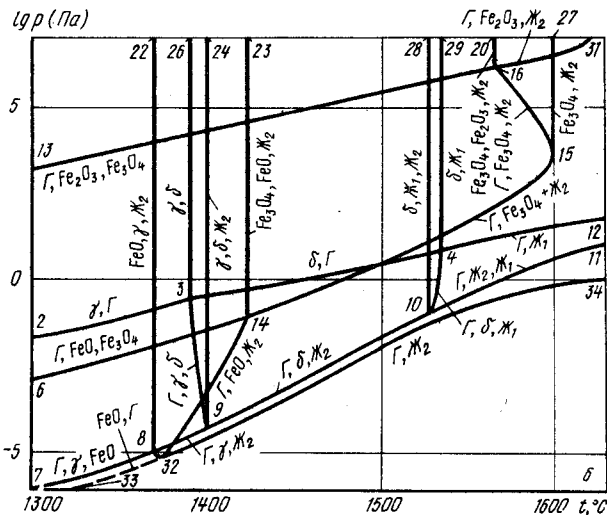
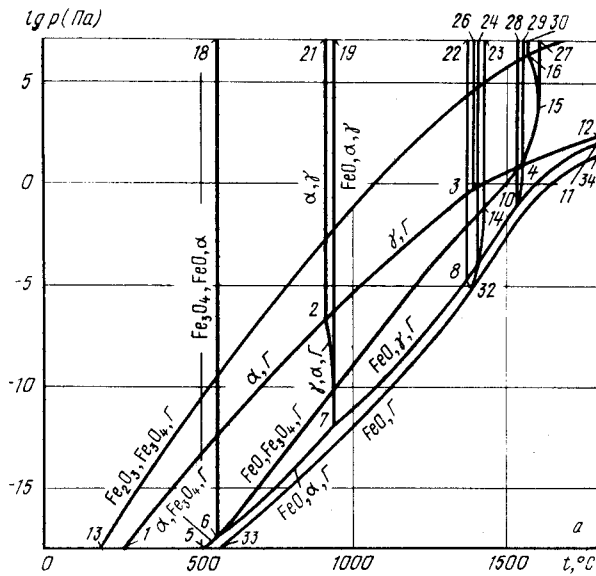


Рис. 318. p - T -диаграмма состояния системы Fe - O в области температур 0 - 1750 °C (а) и 1300 - 1650 °C (б)

над точкой 9 примерно на четыре порядка ниже равновесного давления над точкой 3 превращения $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$ чистого железа.

Четырехфазное равновесие $\text{FeO} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ (точка 8) имеет место при температуре 1371 °C и давлении 10^{-5} Па. Это давление на четыре порядка ниже давления пара над чистым железом при той же температуре. Кривая 8 - 12 равновесия конденсированных фаз вертикальна, а кривая 8 - 7 равновесия $\Gamma \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \text{FeO}$ нанесена в соответствии с данными [8, 11]. Кривая 8 - 14 реакции $\Gamma \rightleftharpoons \text{FeO} \rightleftharpoons \text{Ж}_2$ построена по экспериментальным данным [8]. Равновесное давление этой реакции вблизи точки 8 ниже равновесного давления реакции $\Gamma \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \text{Ж}_2$. На этом участке кривой 8 - 14 имеется точка 32, из которой выходят кривые 32 - 34 и 32 - 33 конгруэнтного испарения твердого и жидкого FeO. Эти кривые должны обладать при каждой данной температуре наименьшим давлением из всех сплавов системы железо - кислород, так как на любом изотермическом сечении диаграммы состояния минимальным давлением должна обладать не трех-, а двухфазная реакция. Именно по этой причине и участок кривой 8 - 14, на котором лежит точка 32, должен находиться ниже кривой 8 - 9. Кривая 32 - 33 нанесена на рис. 318 ориентировочно. О положении кривой 32 - 34 известно, что при температуре ~ 1600 °C она проходит через точку с ординатой 0,66 Па [8], а при температуре 1503 °C через точку с ординатой $\sim 1,5 \cdot 10^{-2}$ Па [25]. Положение кривой 32 - 34 определяет и положение точки 10, и положение кривой 10 - 11.

Кривые 8 - 7 и 7 - 6 равновесия вюстита с γ - и α -железом построены с учетом равновесного давления кислорода.

Точка 7 четырехфазного равновесия $\text{FeO} \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ имеет координаты: температура 910 °C, давление $\sim 10^{-12}$ Па. Равновесное давление газа над этой точкой примерно на пять порядков меньше равновесного давления газа над чистым железом при этой же температуре. Исходящие из точки 7 кривые трехфазных равновесий $\Gamma \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \gamma$ и $\text{FeO} \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \gamma$ практически вертикальны.

Точка 6 четырехфазного равновесия $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{FeO} \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \Gamma$ лежит при температуре 560 °C и давлении $\sim 10^{-17}$ Па, кривая 6 - 14 равновесия $\Gamma \rightleftharpoons \text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4$ построена в соответствии с данными [8, 15]. Кривая 6 - 18 равновесия конденсированных фаз $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{FeO} \rightleftharpoons \alpha$ практически вертикальна.

Четырехфазное равновесие $\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{Ж}_2$ (точка 14) имеет координаты: температура 1424 °C, давление $\sim 0,1$ Па. Из четырех линий трехфазных равновесий положение двух (6 - 14 и 8 - 14) уже было определено выше, линия 14 - 23 равновесия конденсированных фаз вертикальна; линия 14 - 15 равновесия насыщенного железом магнетита с жидкостью и газом построена по данным работы [8].

Точка 15 конгруэнтного плавления и испарения магнетита находится при температуре 1597 °C и давлении $5,75 \cdot 10^3$ Па [8]. Кривая 15 - 16 равновесия насыщенного кислородом магнетита с жидкостью и газом построена по данным [19]. Эта кривая заканчивается при температуре 1566 °C и давлении $1,6 \cdot 10^6$ Па в точке 16 четырехфазного эвтектического равновесия $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Исходящая из этой точки кривая 16 - 13 трехфазного равновесия $\Gamma \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4$ построена по данным [8, 19], кривая 16 - 20 равновесия конденсированных фаз вертикальна, а кривая 16 - 31 равновесия $\Gamma \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$ до давления $5 \cdot 10^6$ Па построена по экспериментальным данным работы [19]. Значение давления, при котором происходит конгруэнтное плавление гематита, экспериментально не установлено.

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы Fe - O приведены на рис. 319.

Нетрудно убедиться, что изобарное сечение p - T -диаграммы рис. 319 при $p = 10^5$ Па полностью соответствует диаграмме рис. 318.

Изобара $p = 5 \cdot 10^6$ Па последовательно пересекает p - T -диаграмме рис. 318 кривые 6 - 18, 2 - 21, 7 - 19, 8 - 22, 3 - 26, 9 - 24, 14 - 23, 10 - 28, 4 - 29, 16 - 20, 26 - 31, 15 - 27. В соответствии с этим на изобарном сечении при $p = 5 \cdot 10^6$ Па

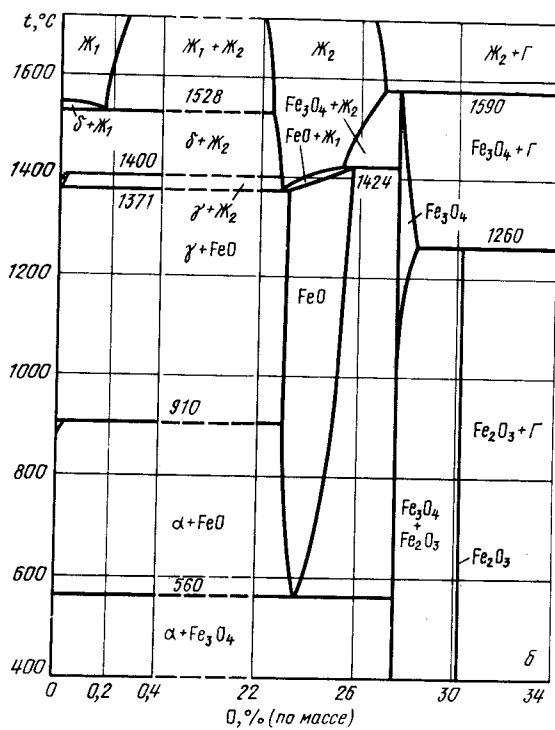
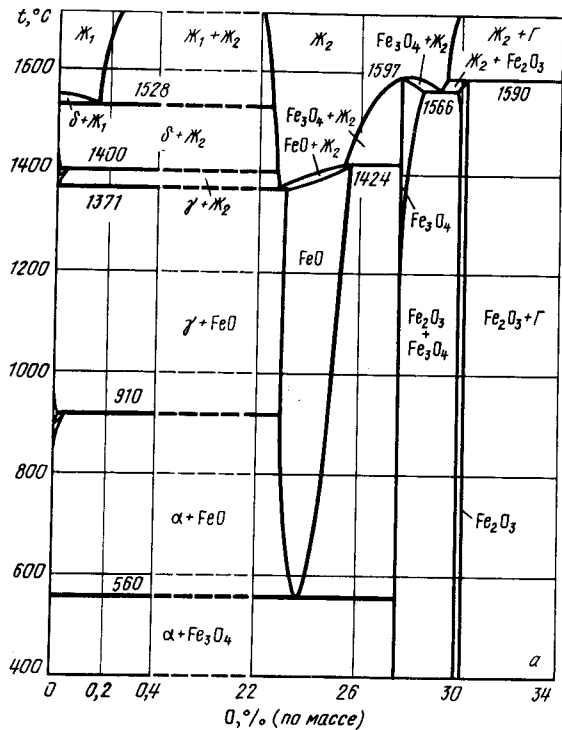
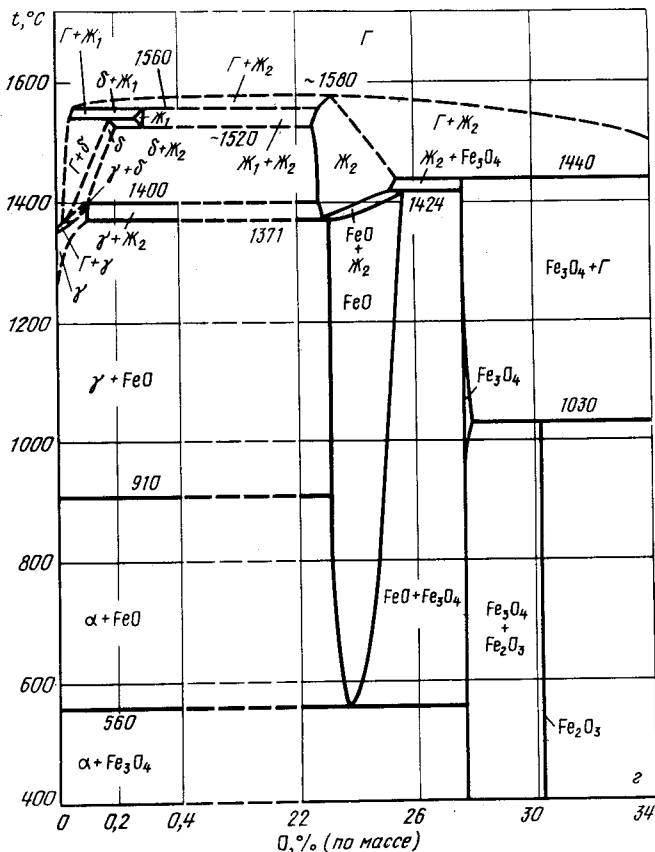
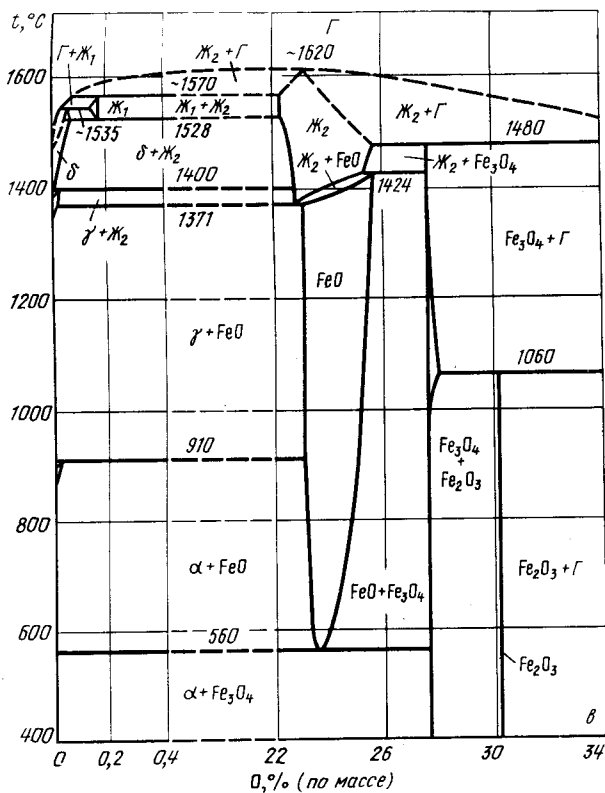


Рис. 319. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Fe - O при давлениях $5 \cdot 10^6$ Па (а); 10^3 Па (б); 1 Па (в); 0,3 Па (г); 10^{-2} Па (д) и 10^{-6} Па (е) [9]



Продолжение рис. 319

При температуре ниже 1620 °С жидкость находится в равновесии с газом, обогащенным железом или кислородом. Границы этих двух полей двухфазных равновесий нанесены ориентировочно. При температуре ~ 1570 °С (пересечение изобары $p = 1$ Па с кривой 10 – 11 на p – T -диаграмме) газ находится в равновесии с двумя жидкостями. При давлении 1 Па жидкий раствор кислорода в железе существует только в области температур 1528 – 1570 °С. Концентрационные пределы области существования этой жидкости на рис. 319, в обозначены ориентировочно. При температуре ~ 1535 °С существует равновесие $\Gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Ж_1$, т.е. небольшое количество растворенного в δ -железе кислорода увеличивает температуру его сублимации примерно на 80 °С.

Изобарное сечение при 0,3 Па (это давление выше давления точек 10 и 14 и ниже давления точки 3 безвариантных равновесий на рис. 318) показано на рис. 319, г. От предыдущего сечения оно отличается дальнейшим понижением температур разложения магнетита и гематита до 1440 и 1030 °С соответственно и сужением области гомогенности магнетита. Температура конгруэнтного испарения жидкого оксида также снижается до ~ 1580 °С. При давлении 0,3 Па изолированной оказывается не только область жидкого раствора кислорода в железе (между температурами 1520 и 1560 °С), но и область твердого раствора кислорода в δ -железе (между температурами 1390 и 1530 °С). Растворимость кислорода в различных модификациях твердого железа очень мала, поэтому равновесные превращения с участием растворов кислорода в железе на рис. 319, г нанесены ориентировочно.

При давлении 10^{-2} Па (рис. 319, д) гематит разлагается на магнетит и газ при температуре 950 °С. Магнетит практически не имеет области гомогенности и разлагается при температуре 1370 °С на вюстит и газ. В свою очередь вюстит разлагается на жидкость и газ при температуре 1415 °С. Верхняя граница области гомогенности вюstitа несколько смещена по сравнению с предыдущими сечениями в сторону обеднения кислородом. Конгруэнтное испарение жидкого оксида происходит при температуре 1500 °С, а равновесие жидкости с обогащенным железом, газом и δ -железом – при 1490 °С. Область δ -фазы изолирована и заключена между температурами 1390 и 1490 °С. Растворение кислорода в γ -железе увеличивает его температуру сублимации примерно на 150 °С. как и на предыдущих рисунках, концентрации равновесных фаз в области диаграммы, прилегающей к железу, нанесены ориентировочно.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы железо – кислород при давлении 10^{-6} Па показано на рис. 319, е. Изобара $p = 10^{-6}$ Па пересекает на p – T -диаграмме только восемь кривых: 6 – 18 ($Fe_3O_4 \rightleftharpoons FeO \rightleftharpoons \alpha$); 13 – 16 ($\Gamma \rightleftharpoons Fe_2O_3 \rightleftharpoons Fe_3O_4$); 2 – 21 ($\alpha \rightleftharpoons \gamma$); 7 – 19 ($FeO \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \gamma$); 2 – 3 ($\gamma \rightleftharpoons \Gamma$); 6 – 14 ($\Gamma \rightleftharpoons FeO \rightleftharpoons Fe_3O_4$); 7 – 8 ($\Gamma \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons FeO$); 33 – 32 ($FeO \rightleftharpoons \Gamma$). Гематит разлагается на магнетит и газ при температуре ~ 670 °С, магнетит разлагается на вюстит и газ при температуре 1150 °С. Максимальное содержание кислорода в вюстите составляет ~ 25 % (по массе). Вюстит конгруэнтно испаряется при температуре ~ 1350 °С. При более низкой температуре вюстит находится в равновесии с газом, обогащенным железом или кислородом. При температуре ~ 1310 °С существует равновесие $\Gamma \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons FeO$. Растворение кислорода в γ -железе увеличивает температуру стабильного существования этой фазы почти на 400 °С. При давлении 10^{-6} Па в системе железо – кислород отсутствуют жидкие фазы. Реакции $Fe_3O_4 \rightleftharpoons FeO \rightleftharpoons \alpha$ и $FeO \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \gamma$ для всех рассмотренных давлений протекают в одинаковых условиях.

Характерные изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe – O показаны на рис. 320. Изотерма $t = 1580$ °С пересекает на p – T -диаграмме рис. 318 по мере уменьшения давления кривые: 16 – 31 ($\Gamma \rightleftharpoons Fe_2O_3 \rightleftharpoons Ж_2$); 16 – 15 ($\Gamma \rightleftharpoons Fe_3O_4 \rightleftharpoons Ж_2$); 15 – 14 ($\Gamma \rightleftharpoons Fe_3O_4 \rightleftharpoons Ж_2$); 4 – 12 ($\Gamma \rightleftharpoons Ж_1$); 10 – 11 ($\Gamma \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2$); 32 – 34 ($\Gamma \rightleftharpoons Ж_2$). В соответствии с этим на изотермическом сечении рис. 320, а четыре горизонтали трехфазных реакций. При давлении около $\sim 3 \cdot 10^6$ Па гематит разлагается на жид-

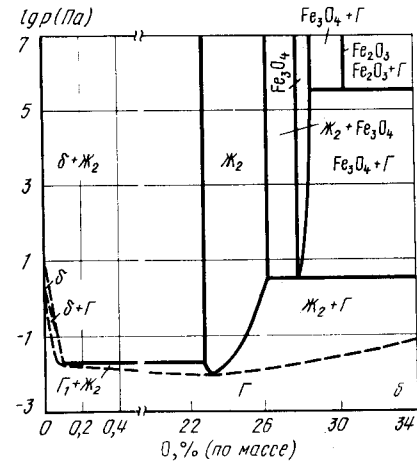
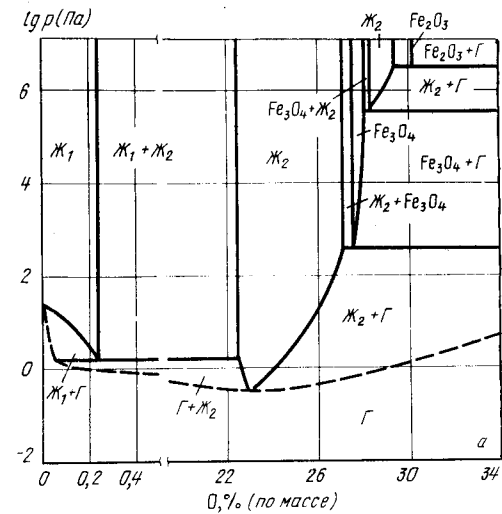
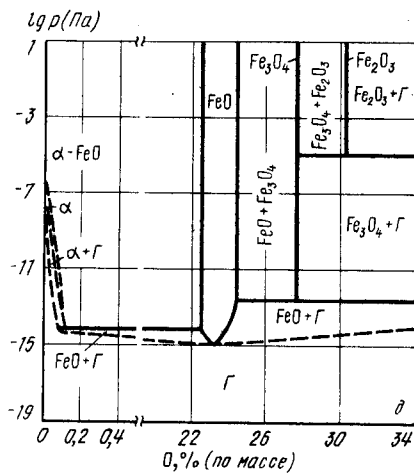
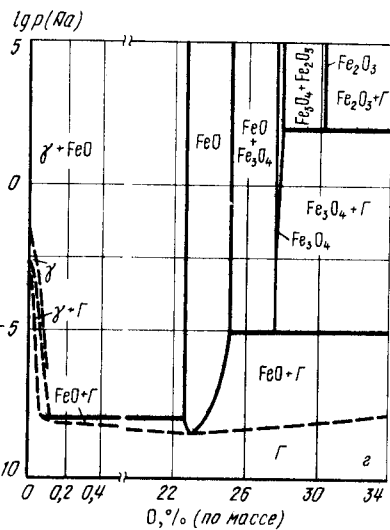
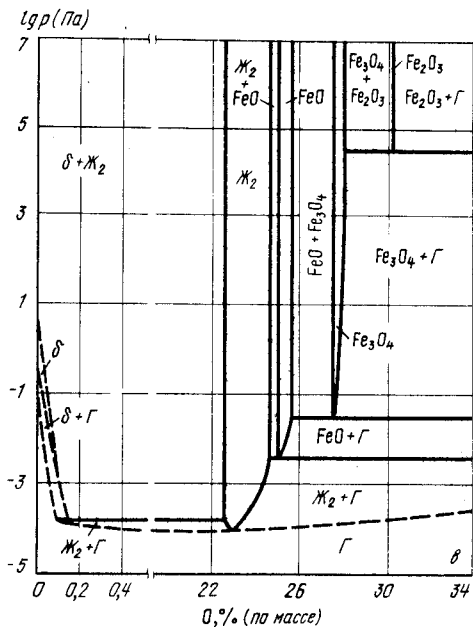


Рис. 320. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe – O при температуре 1580 °С (а), 1500 °С (б), 1410 °С (в), 1200 °С (г) и 800 °С (д)



кость и газ. Жидкость содержит при этом примерно 29,5 % (по массе) кислорода. По мере снижения давления жидкость, находящаяся в равновесии с газом, обедняется кислородом до ~28 % (по массе). При давлении $\sim 3 \cdot 10^5$ Па эта жидкость разлагается на магнетит и газ. Магнетит при этом давлении содержит около 25 % (по массе) гематита. С уменьшением давления состав магнетита изменяется до стехиометрического, последний при давлении $\sim 4 \cdot 10^{-2}$ Па разлагается вновь на жидкость и газ, причем жидкость содержит около 27 % (по массе) О. Таким образом, магнетит как с правой, так и с левой стороны находится в равновесии с расплавом оксидов, причем обе двухфазные области магнетит + жидкость очень узки. При уменьшении давления ниже $4 \cdot 10^2$ Па состав жидкого оксида меняется до конгруэнтно испаряющегося. Конгруэнтное испарение происходит при давлении $\sim 0,3$ Па. Жидкость, находящаяся справа от конгруэнтно испаряющегося состава, равновесна с газом, обогащенным кислородом, а жидкость, находящаяся слева, — с газом, обогащенным железом. Равновесие $\Gamma \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Ж_1$ имеет место при давлении ~ 2 Па. Границы двухфазных областей нанесены ориентировочно.

На изотермическом сечении при температуре 1500 °С (рис. 320, б) расплав оксидов появляется только слева от магнетита. Гематит при давлении $\sim 3 \cdot 10^5$ Па разлагается не на жидкость, а на магнетит и газ. В образующемся магнетите растворено около 35 % (по массе) гематита. С уменьшением давления состав магнетита, находящегося в равновесии с газом, изменяется до стехиометрического. При давлении ~ 3 Па магнетит разлагается на жидкость, содержащую 26 % (по массе) О, и газ. Жидкость при понижении давления теряет кислород и при давлении $\sim 10^{-2}$ Па кипит без изменения состава. Слева и справа от конгруэнтно испаряющегося состава жидкость находится в равновесии с газом, обогащенным железом и кислородом соответственно. Трехфазная реакция $\Gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Ж_2$ лежит при давлении $2 \cdot 10^{-5}$ Па. При температуре 1500 °С жидкого раствора кислорода в железе не образуется.

Изотермическое сечение при температуре 1410 °С показано на рис. 320, в. Количество безвариантных реакций на рис. 320, в и их давление соответствуют точкам пересечения изотермой $t = 1410$ °С кривых: 13 – 16 ($\Gamma \rightleftharpoons Fe_2O_3 \rightleftharpoons Fe_3O_4$); 3 – 4 ($\delta \rightleftharpoons \Gamma$); 6 – 14 ($\Gamma \rightleftharpoons FeO \rightleftharpoons Fe_3O_4$); 8 – 14 ($\Gamma \rightleftharpoons FeO \rightleftharpoons Ж_2$); 9 – 10 ($\Gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Ж_2$); 32 – 34 ($\Gamma \rightleftharpoons Ж_2$). Гематит разлагается на магнетит и газ при давлении $\sim 4 \cdot 10^2$ Па. Магнетит при этом содержит ~28,2 % (по массе) О. При давлении $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ Па магнетит стехиометрического состава разлагается на вюстит и газ. При этом давлении вюстит содержит ~25,5 % (по массе) О. Понижение давления приводит к снижению содержания кислорода в равновесном вюстите до ~25 % (по массе). При давлении $4 \cdot 10^{-3}$ Па вюстит этого состава разлагается на газ и жидкость, содержащую ~24,5 % (по массе) О. Между вюститом и жидкостью существует очень узкая двухфазная область. Жидкость при этой температуре гомогенна до ~22,5 % (по массе) О. При давлении $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ Па δ -фаза разлагается на газ и жидкость. Чистое δ -железо сублимирует при этой температуре при давлении $\sim 0,4$ Па. Таким образом, небольшие добавки кислорода значительно повышают устойчивость δ -железа. Давление, при котором происходит конгруэнтное испарение жидкости, составляет при этой температуре 10^{-4} Па.

Отличительной чертой изотермического сечения при температуре 1200 °С (рис. 320, г) является отсутствие на нем жидкости. Гематит разлагается на магнетит и газ при давлении 10^2 Па, магнетит разлагается на вюстит и газ при давлении 10^{-5} Па. Магнетит имеет более узкую, вюстит — более широкую области гомогенности по сравнению с областями гомогенности этих фаз на рис. 320, в. Минимальное давление, при котором существует твердый вюстит, составляет $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ Па, а при давлении $\sim 10^{-8}$ Па имеет место равновесие $\Gamma \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons FeO$. Чистое γ -железо при этой температуре сублимирует при давлении $\sim 10^{-3}$ Па, так что растворение кислорода стабилизирует и γ -модификацию железа.

Продолжение рис. 320

При температуре 800 °С (рис. 320, д) разложение гематита на магнетит и газ происходит при давлении $\sim 10^{-5}$ Па, а магнетита на вюстит и газ – при давлении $\sim 2 \cdot 10^{-13}$ Па. При температуре 800 °С магнетит практически не имеет области гомогенности. Верхняя граница области гомогенности вюстита соответствует содержанию кислорода $\sim 24,2$ % (по массе), а нижняя – содержанию кислорода 23,1 % (по массе). Давление сублимации вюстита конгруэнтного состава равно $\sim 10^{-15}$ Па. С левой стороны от вюстита находится двухфазная область равновесия вюстита с α -железом. Кислород стабилизирует существование α -фазы. Если чистое железо при температуре 800 °С имеет равновесное давление пара $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ Па, то равновесное давление реакции $\text{Г} \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \text{FeO}$ составляет $\sim 4 \cdot 10^{-15}$ Па.

На рис. 321 показана p_{O_2} – T-диаграмма состояния системы Fe – O [8, 11].

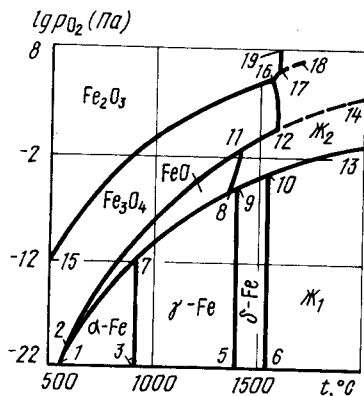


Рис. 321. p_{O_2} – T-диаграмма состояния системы Fe – O

Ниже кривых 1 – 2 – 7 – 8 – 9 – 10 – 13 находятся области существования α -, γ -, δ - и жидкого железа. Область существования FeO ограничена кривыми 2 – 11, 2 – 7 – 8, 8 – 11, Fe₃O₄ – кривыми 1 – 2 – 11 – 12, 12 – 16 и 15 – 16. Выше и правее кривых 15 – 16, 16 – 17 и 17 – 19 существует Fe₂O₃. Области существования Ж₁ и Ж₂ разделены кривой 10 – 13. В работе [11] предполагается также расслоение более богатых кислородом расплавов. На рис. 321 границы расслоения этих расплавов условно обозначены кривыми 12 – 14 и 17 – 18.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sifferlen R. // Compt. rend. 1955. V. 240. P. 2526; V. 244. P. 1192.
2. Seybolt A.U. // J. Metals. 1954. V. 6. № 5. P. 641; 1954. V. 6. № 9. P. 979.
3. Seybolt A.U., Fullman R.L. // J. Metals. 1954. V. 6. № 5. P. 548.
4. Фромм Е., Гехбардт Е. Газы и углерод в металлах. – М.: Metallurgia, 1980. – 711 с.
5. Swisher J.H., Turkodan E.T. // Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 426.
6. Frank W., Engell H.D., Seeger A. // Trans. AIME. 1968. V. 242. P. 749.
7. Белов Б.Ф., Новохатский И.А., Лобанов Ю.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 3. С. 53.
8. Darken L.S., Gurry R.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 798 – 816.
9. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. – М.: Metallurgia, 1975. – 295 с.

10. Elliott J.F., Gleiser M. Thermochemistry for Steelmaking. V. 1. Reading / Mass. Addison – Wesley, 1960.
11. Pourbaix M. – In: The Industrial Use of Thermochemical Data / Ed. by T.J. Barry, 1980. P. 55 – 74.
12. Fischer A., Schumacher J.F. // Arch. Eisenhüttenw. 1978. Bd 49. № 9. S. 431 – 433.
13. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2. – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 982 с.
14. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов / Пер. с англ. Т. 1, 2. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 1488 с.
15. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 364 с.
16. Engell H.I. // Arch. Eisenhüttenw. 1957. Bd 28. S. 103.
17. Aurbay J., Marion F. // Compt. rend. 1955. V. 240. № 8. P. 1770; 1956. V. 242. № 6. P. 776.
18. Scortecchi A., Palazzi A. // J. Iron and Steel Inst. 1960. V. 195. P. 267.
19. Phillips B., Muan A. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 1451.
20. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. – 342 с.
21. Чижиков Д.М., Цветков Ю.В., Казенас Е.К. // Изв. АН СССР. Металлы. 1961. № 3. С. 55.
22. Brewer L., Rosenblatt G.M. // Advances High Temperat. Chem. 1969. № 2. P. 46.
23. Несмеянов Ан.Н. Давление пара химических элементов. – М.: Изд-во АН СССР. 1971. – 395 с.
24. Kajeko Takeduro, Muyra Harimo // Bull. Japan. Inst. Metals. 1969. V. 8. № 3. P. 473 – 487.
25. Brewer L., Mastick F. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 834 – 845.

ЖЕЛЕЗО – ФОСФОР

Фосфор является α -стабилизатором железа. Максимальная растворимость фосфора в α -Fe составляет 4,52 % (ат.) при эвтектической температуре 1039 °С. Область γ -Fe является замкнутой. Максимальная растворимость фосфора в γ -Fe составляет 1,5 % (ат.) [1]. В системе Fe – P образуются четыре стабильных фосфида: Fe₃P, Fe₂P, FeP и FeP₂. Сведения о кристаллической структуре этих фосфидов представлены в табл. 32 [2].

Таблица 32. Кристаллическая структура фосфидов железа

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
Fe ₃ P	Тетрагон.	0,9107	–	0,4460
Fe ₂ P	Гексагон.	0,5865	–	0,3456
FeP	Орторомб.	0,5191	0,3099	0,5792
FeP ₂	”	0,4971	0,5654	0,2719

Проекция линий максимальной растворимости системы Fe – P на плоскость температура – состав показана на рис. 322 [1, 3].

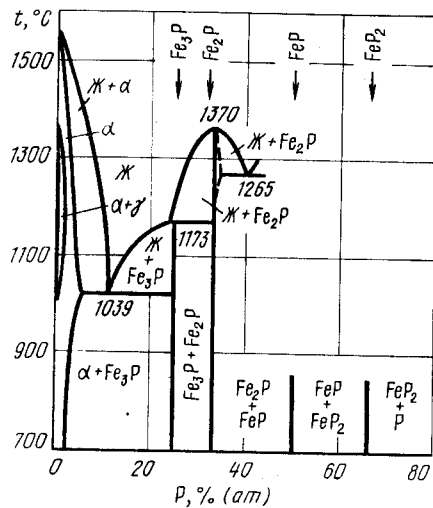


Рис. 322. Проекция линий максимальной растворимости системы Fe - P на плоскость температура - состав [1, 3]

Равновесный газ над сплавами Fe - P состоит в основном из паров фосфора. Парциальным давлением железа можно пренебречь. Пары фосфора состоят из молекул P_4 и P_2 , причем парциальное давление первых, как правило, значительно больше парциального давления вторых.

На рис. 323 приведены изотермы растворимости фосфора в сплавах Fe_2P - FeP (а) и FeP - FeP_2 (б). На ординатах рис. 323, а и б отложено суммарное давление P_4 и P_2 . Резкие перегибы на изотермах свидетельствуют об очень узких областях гомогенности фосфидов Fe_2P , FeP и FeP_2 . Равновесное общее давление над двухфазными сплавами составляет [4]

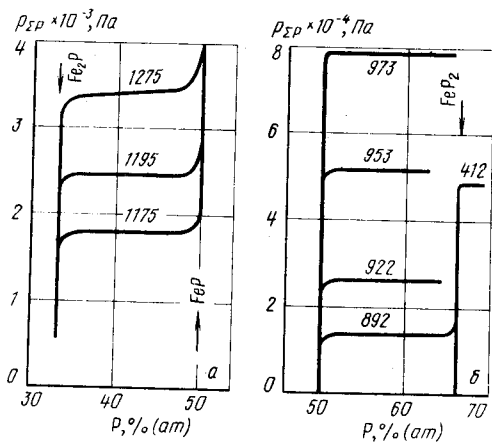
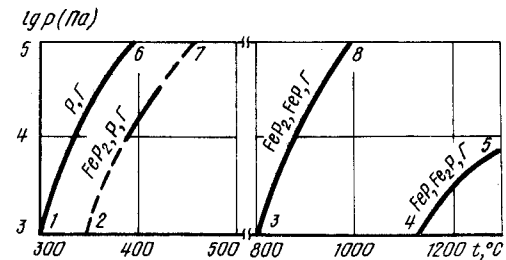


Рис. 323. Изотермы растворимости фосфора в сплавах Fe_2P - FeP (а) и FeP - FeP_2 (б) [4]

Рис. 324. Участок p - T-диаграммы состояния системы Fe - P



$$\lg p_{\Sigma p} \text{ (Па)} = -17540/T + 15,335 \text{ (Fe}_2\text{P} + \text{FeP, } 1000 - 1200 \text{ }^\circ\text{C)},$$

$$\lg p_{\Sigma p} \text{ (Па)} = -14650/T + 16,594 \text{ (FeP} + \text{FeP}_2, 900 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Хорошо согласующиеся с этими уравнениями данные, но для более низкой области температур (727 - 884 °C для равновесия $FeP + Fe_2P$ и 513 - 653 °C для равновесия $FeP + FeP_2$) получены в работе [5].

Участок p - T-диаграммы состояния системы Fe - P можно предложить только для узкого интервала давления $10^3 - 10^5$ Па (рис. 324). На рис. 324 кривая 1 - 6 соответствует сублимации чистого фосфора. О положении кривой 2 - 7 трехфазного равновесия $FeP_2 \rightleftharpoons P \rightleftharpoons \Gamma$ известно только, что она проходит через точку с координатами: температура 412 °C, давление $5 \cdot 10^4$ Па (см. рис. 323). Кривые 3 - 8 и 4 - 5 трехфазных равновесий $Fe_2P \rightleftharpoons FeP \rightleftharpoons \Gamma$ и $FeP \rightleftharpoons Fe_2P \rightleftharpoons \Gamma$ построены по приведенным выше уравнениям.

Характерное изобарное сечение диаграммы состояния системы Fe - P приведено на рис. 325.

Изобара $p = 7 \cdot 10^3$ Па пересекает на p - T-диаграмме три кривые трехфазных равновесий с участием газа. Поэтому на изобарном сечении рис. 325, кроме областей равновесия конденсированных фаз, аналогичных рис. 322, появляются три горизонтали безвариантных реакций с участием газа. При температуре

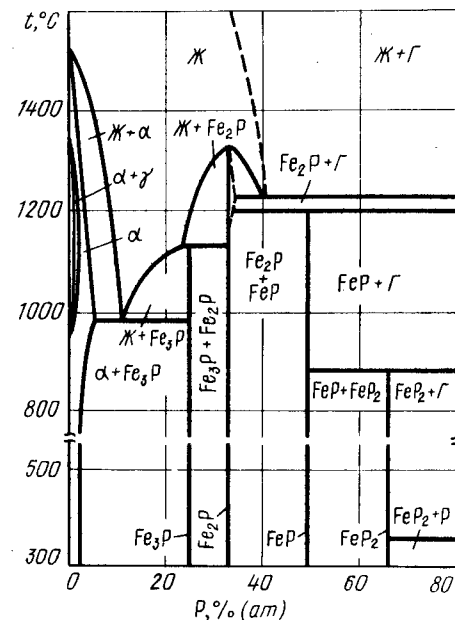


Рис. 325. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Fe - P при давлении $7 \cdot 10^3$ Па

360 °C (точка пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^3$ Па с кривой 2 – 7 на $p - T$ -диаграмме) FeP_2 находится в равновесии с твердым и газообразным фосфором. При температуре 880 °C (точка пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^3$ Па с кривой 3 – 8 на $p - T$ -диаграмме) FeP_2 разлагается на FeP и газ, а при температуре 1200 °C (точка пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^3$ Па с кривой 4 – 5 на $p - T$ -диаграмме) FeP разлагается на Fe_2P и газ. Растворимость фосфора в жидкости можно оценить, используя экспериментальные данные об активности фосфора в жидком железе при температурах 1050 – 1498 °C [6].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Spencer P., Kubaschewski O. // Arch. Eisenhüttenw. 1978. Bd 49. S. 225 – 228.
2. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Носикова и И.Л. Рогельберга. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
3. Schürmann E., Kaiser H.-P., Hensgen U. // Arch. Eisenhüttenw. 1981. Bd 52. S. 51 – 55.
4. Ван Фрезер. Фосфор и его соединения / Пер. с англ.; под ред. В.И. Шершевского. – М.: ИЛ, 1962. – 687 с.
5. Lewis G., Myers C.E. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1289 – 1292.
6. Сабирзянов Т.Г. // Изв. АН СССР. Металлы. 1986. № 1. С. 63 – 65.

ЖЕЛЕЗО – СЕРА

Растворимость серы в твердом железе незначительна (рис. 326). Сера снижает температуру $\gamma \rightleftharpoons \delta$ - и повышает температуру $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращений железа [1 – 6].

Железо образует несколько сульфидов: FeS , FeS_2 , Fe_3S_4 , Fe_7S_8 , Fe_2S_3 , кристаллическая структура которых подробно рассмотрена в справочниках [7 – 10]. Сульфид FeS известен, по крайней мере, в шести различных кристаллических состояниях, FeS_2 – в двух. Все полиморфные превращения этих сульфидов проходят при температурах ниже 400 °C. В связи с тем что условия равновесного существования сульфидов Fe_3S_4 , Fe_7S_8 , Fe_2S_3 и низкотемпературных модификаций FeS и FeS_2 точно не установлены, в дальнейшем будут рассмотрены равновесия только при температурах выше 400 °C, где устойчивыми являются только FeS (обозначенный далее $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$) и FeS_2 .

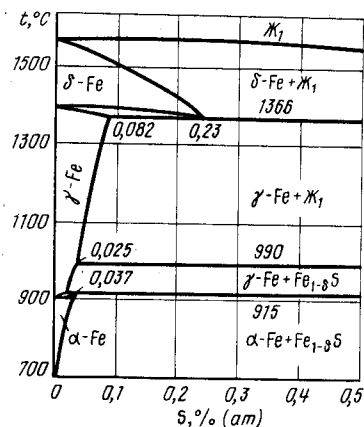


Рис. 326. Предельная растворимость серы в α -, γ - и δ -железе [1 – 5]

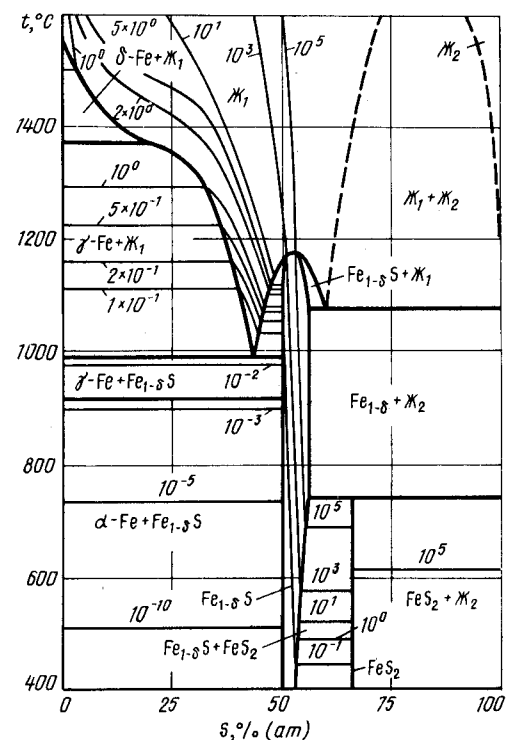


Рис. 327. Проекция линий максимальной растворимости системы $\text{Fe} - \text{S}$ на плоскость температура – состав [12] (тонкие линии – изобары растворимости серы, цифры у кривых – давление в Па)

Условия равновесия в системе железо – сера подробно описаны в работах [1, 7 – 13] и представлены на проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 327). Температуры трехфазных равновесий и составы конденсированных фаз, участвующих в этих равновесиях, приведены в табл. 33 [12].

Таблица 33. Условия трехфазных равновесий в системе железо – сера

Трехфазное равновесие	Температура, °C	Содержание серы в фазах, % (ат.)		
		I фаза	II фаза	III фаза
$\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \delta\text{-Fe} \rightleftharpoons \text{Ж}_1$	1366	0,082 ($\gamma\text{-Fe}$)	0,23 ($\delta\text{-Fe}$)	16 (Ж_1)
$\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$	990	0,025 ($\gamma\text{-Fe}$)	43 (Ж_1)	50 ($\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$)
$\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$	915	0,014 ($\gamma\text{-Fe}$)	0,037 ($\alpha\text{-Fe}$)	50 ($\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$)
$\text{Fe}_{1-\delta}\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$	1080	54,4 ($\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$)	59 (Ж_1)	99,7 (Ж_2)
$\text{Fe}_{1-\delta}\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{FeS}_2$	742	54,9 ($\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$)	66,7 (FeS_2)	100 (Ж_2)

Равновесный газ над сплавами системы железо – сера содержит в основном пары серы, парциальным давлением железа и сульфидов железа в большинстве случаев можно пренебречь. Зависимость равновесного давления от температуры и состава сплавов представлена изобарами на рис. 327 для всех сплавов системы и на рис. 328 – для сплавов с 45 – 55 % (ат.) S [13, 14].

На рис. 329 показана p – T -диаграмма состояния системы железо – сера. На этой диаграмме кривые 2 – 3, 3 – 4, 4 – 5 и 5 – 6 обозначают давление пара над чистым твердым и жидким железом [15], а кривые 3 – 15, 4 – 22 и 5 – 23 – аллотропические превращения и плавление железа.

Точка 9 (температура 1366 °С, давление ~ 2 Па) указывает положение четырехфазного равновесия $\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \delta\text{-Fe} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 9 – 8 ($\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$), 9 – 21 ($\delta\text{-Fe} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe}$), 9 – 4 ($\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \delta\text{-Fe} \rightleftharpoons \Gamma$) и 9 – 5 ($\delta\text{-Fe} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$).

Кривая 9 – 8 заканчивается в точке 8 (температура 990 °С, давление 10^{-2} Па) четырехфазного равновесия $\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-\delta}\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$. Кроме кривой 9 – 8, в этой точке сходятся кривые трехфазных равновесий: 8 – 7 ($\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-\delta}\text{S} \rightleftharpoons \Gamma$), 8 – 17 ($\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-\delta}\text{S} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe}$) и 8 – 20 – 18 ($\text{Fe}_{1-\delta}\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$). К последней кривой в точке максимума при температуре 1188 °С касается вертикальная кривая 20 – 19 конгруэнтного плавления $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$.

Четырехфазное равновесие $\alpha\text{-Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-\delta}\text{S} \rightleftharpoons \Gamma$ обозначено точкой 7

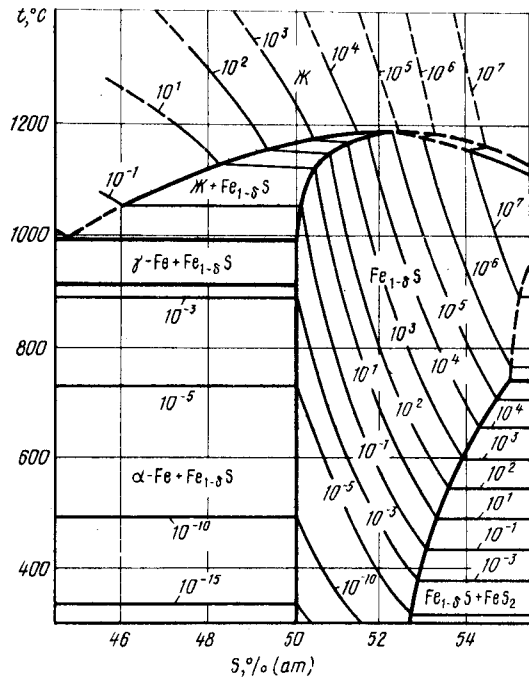


Рис. 328. Изобары растворимости серы в сплавах с 45 – 55 % (ат.) S (цифры у кривых – давление в Па) [13, 14]

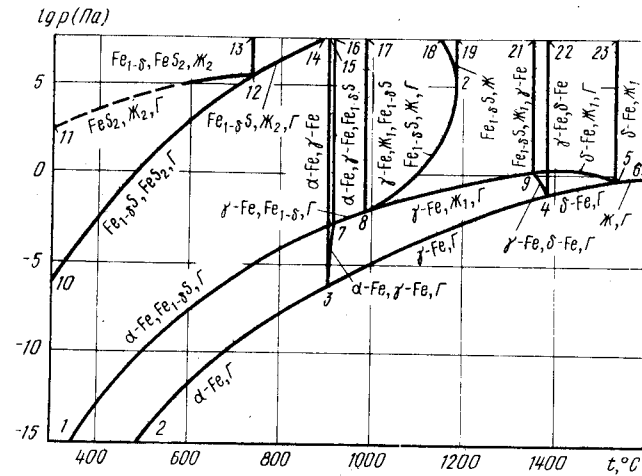


Рис. 329. p – T -диаграмма состояния системы Fe – S

(температура 915 °С, давление 10^{-3} Па). Кривые 7 – 3, 7 – 1 и 7 – 16 относятся к равновесиям $\alpha\text{-Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \Gamma$, $\alpha\text{-Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-\delta}\text{S} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\alpha\text{-Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$.

В точке 12 (температура 742 °С, давление $3 \cdot 10^5$ Па) в равновесии находятся четыре фазы: $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S} \rightleftharpoons \text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 12 – 10 ($\text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-\delta}\text{S} \rightleftharpoons \Gamma$), 12 – 11 ($\text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 12 – 13 ($\text{Fe}_{1-\delta}\text{S} \rightleftharpoons \text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$), 12 – 14 ($\text{Fe}_{1-\delta}\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая при давлении, превышающем указанное на рис. 329, должна сливаться с кривой 20 – 18 в точке четырехфазного равновесия $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$, из которой должна также выходить кривая расслоения жидкостей $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$, заканчивающаяся в критической точке при температуре выше 1600 °С.

Характерные изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы железо – сера приведены на рис. 330 и 331.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p – T -диаграмме шесть кривых трехфазного равновесия: 11 – 12, 10 – 12, 7 – 16, 8 – 17, 20 – 18, 9 – 21. Поэтому на изобарном сечении рис. 331, а шесть горизонталей безвариантных реакций. Две горизонталю полиморфных превращений твердых растворов серы в железе и эвтектическая горизонталь остались без изменения по сравнению с диаграммой рис. 327, так как в этих равновесиях участвуют только конденсированные фазы. При температуре 610 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 11 – 12 на p – T -диаграмме) в равновесии с FeS_2 находятся газ и Ж_2 . И газ, и Ж_2 состоят практически из чистой серы. При температуре 690 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 10 – 12 на p – T -диаграмме) FeS_2 разлагается на $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ и газ. При температуре 1180 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 20 – 18 на p – T -диаграмме) из $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ и газа образуется Ж_1 , причем жидкость содержит лишь немного больше серы, чем $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$. В интервале температур 690 – 1180 °С растворимость серы в $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ определяется положением изобары на рис. 326 и 327. Это же относится и к растворимости серы в расплаве Ж_2 при температурах выше 1180 °С.

Изобара $p = 1$ Па пересекает на p – T -диаграмме семь кривых трехфазного

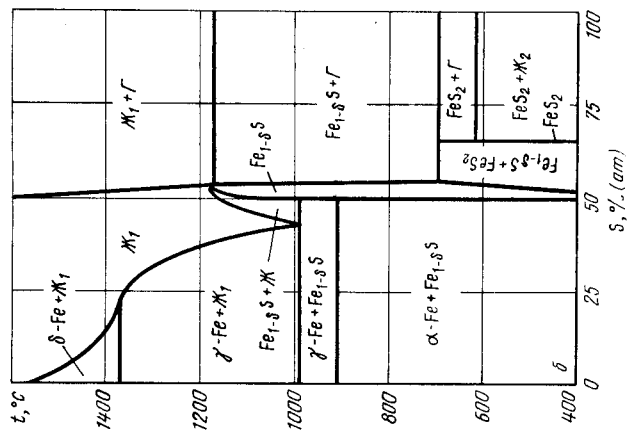
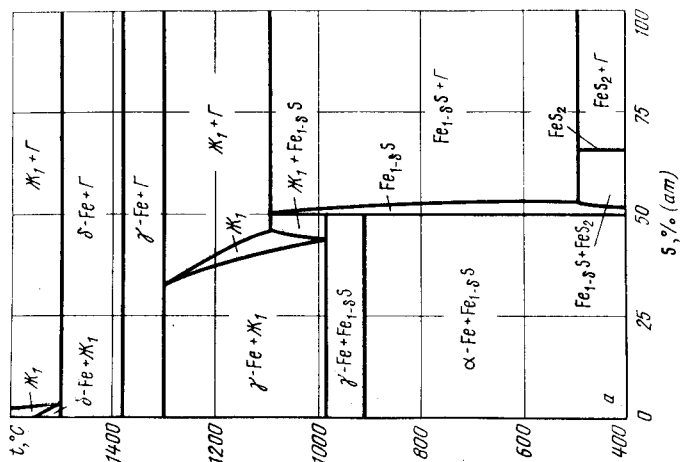


Рис. 330. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Fe - S при давлении 10^5 Па (а) и 1 Па (б)

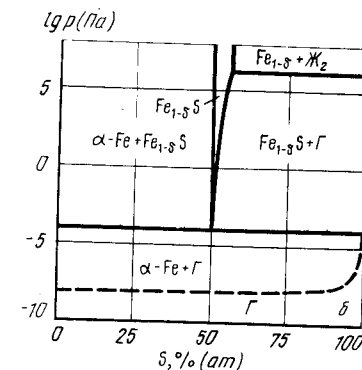
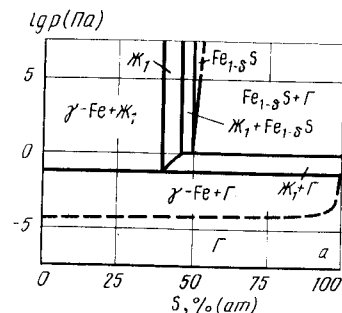


Рис. 331. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe - S при температурах 1100 °C и 800 °C (б)

равновесия: 10 - 12, 7 - 16, 8 - 17, 8 - 20, 8 - 9, 9 - 4 и 9 - 5. В связи с этим на изобарном сечении рис. 330, б семь горизонталей безвариантных реакций. Две горизонталей (эвтектическая и $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращения) по-прежнему остались без изменения. Разложение FeS_2 на $Fe_{1-\delta}S$ и газ происходит при температуре 490 °C (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 10 - 12 на p - T -диаграмме). При температуре 1100 °C (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 8 - 20 на p - T -диаграмме) $Fe_{1-\delta}S$ разлагается на $Ж_1$ и газ. В условиях трехфазного равновесия $Ж_1$ содержит 34 % (ат.) S. С дальнейшим увеличением температуры растворимость серы в $Ж_1$ уменьшается и при температуре 1300 °C (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 8 - 9 на p - T -диаграмме) становится равной 32 % (ат.). При этой температуре $Ж_2$ разлагается на твердый раствор серы в γ -Fe и газ. При температуре 1360 °C (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 9 - 4 на p - T -диаграмме) происходит $\gamma \rightleftharpoons \delta$ -превращение твердых растворов серы в железе, находящихся в равновесии с газом. Наконец, при температуре 1500 °C (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 9 - 5 на p - T -диаграмме) из твердого раствора серы в δ -железе и газа вновь образуется $Ж_1$, но уже с содержанием всего лишь 3 % (ат.) S.

Схемы нескольких изобарных сечений, в том числе и при высоких давлениях, предложены в работе [12].

На изотермическом сечении рис. 331, а две горизонталей безвариантных реак-

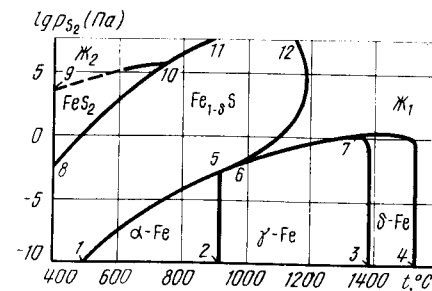


Рис. 332. p_{S_2} - T -диаграмма состояния системы Fe - S ($p_{общ} \geq 10^7$ Па)

ций, так как изотерма $t = 1100^\circ\text{C}$ пересекает на $p - T$ -диаграмме только две кривые трехфазных равновесий: $20 - 8$ и $8 - 9$. При давлении 1 Па (точка пересечения изотермы $t = 1100^\circ\text{C}$ с кривой $20 - 8$ на $p - T$ -диаграмме) $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ разлагается на Ж_1 , содержащую 47% (ат.) S и газ. Растворимость серы в $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ при более высоких давлениях и в Ж_1 при более низких давлениях определяется точками пересечения изотермы $t = 1100^\circ\text{C}$ с изобарами рис. 326 и 327. При давлении $7 \cdot 10^{-2}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1100^\circ\text{C}$ с кривой $8 - 9$ на $p - T$ -диаграмме) Ж_1 , содержащая 40% (ат.) S, разлагается на твердый раствор серы в $\gamma\text{-Fe}$ и газ.

Изотерма $t = 800^\circ\text{C}$ пересекает на $p - T$ -диаграмме также две кривые трехфазных равновесий: $12 - 14$ и $1 - 7$. Поэтому на изотермическом сечении рис. 331, б тоже две горизонтали безвариантных реакций. При давлении $2 \cdot 10^6$ Па (точка пересечения изотермы $t = 800^\circ\text{C}$ с кривой $12 - 14$ на $p - T$ -диаграмме) в равновесии с $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ находятся Ж_2 и газ, по составу близкие к чистой сере. В условиях трехфазного равновесия $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ содержит 54% (ат.) S. По мере снижения давления растворимость серы в $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ уменьшается и задается точками пересечения изотермы $t = 800^\circ\text{C}$ с изобарами рис. 328. При давлении 10^{-4} Па (точка пересечения изотермы $t = 800^\circ\text{C}$ с кривой $1 - 7$ на $p - T$ -диаграмме) $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ разлагается на твердый раствор серы в $\alpha\text{-Fe}$ и газ.

На рис. 332 представлена $p_{\text{S}_2} - T$ -диаграмма состояния системы железо - сера. На этой диаграмме области существования твердых растворов серы в α -, γ - и δ -железе находятся ниже кривых $1 - 5$, $5 - 6 - 7$ и $7 - 4$ соответственно. Область жидких растворов Ж_1 расположена правее кривых $12 - 6$ и $6 - 7 - 4$. Область существования $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ ограничена кривыми $8 - 10 - 11$ и $1 - 5 - 6$, а область существования FeS_2 - кривыми $9 - 10$ и $8 - 10$. Выше кривых $9 - 10$ и $10 - 11$ находится область существования Ж_2 . При более высоких давлениях, чем это указано на рис. 332, области Ж_1 и Ж_2 должны иметь общую границу, заканчивающуюся в критической точке при температуре выше 1600°C .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sharma R.C., Chang Y.A. // Metal. Trans. 1979. V. 10B. P. 103 - 108.
2. Barloga A.M., Bock K.R., Parlee N. // Trans. AIME. 1961. V. 221. P. 173.
3. Turkdogan E.T., Ignatowicz S., Pearson J. // J. Iron Steel Inst. 1955. V. 180. P. 349 - 352.
4. Rosenqvist T., Dunicz B.L. // Trans. AIME. 1952. V. 194. P. 604 - 608.
5. Herrstein W.H., Beck F.H., Fontana M.G. // Trans. AIME. 1968. V. 242. P. 1049 - 1056.
6. Fischer M., Schwerdtfeger K. // Metall. Trans. 1978. V. 9B. P. 631 - 634.
7. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Г. Розельберга. - М.: Металлургия, 1962. - 1488 с.
8. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 1: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Розельберга. - М.: Металлургия, 1970. - 755 с.
9. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. Т. 1: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Розельберга. - М.: Металлургия, 1973. - 760 с.
10. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2: Справочник. - М.: Наука, 1962. - 982 с.
11. Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. - Алма-Ата: Наука, 1978. - 272 с.
12. Chuang Y.Y., Hsieh K.C., Chang Y.A. // Metall. Trans. 1985. V. 16B. P. 277 - 285.
13. Burgmann W., Urban G., Frohberg M.G. // Memor. Sci. Rev. Metallurg. 1968. V. 65. P. 567 - 578.
14. Toulmin P., Barton P.B. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. V. 28. P. 641 - 671.
15. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 - 313.

ЖЕЛЕЗО - ЦИНК

Цинк образует с железом широкие области α -, γ - и δ -твердых растворов. Растворимость железа в твердом цинке незначительна. В системе Fe - Zn существуют четыре соединения: ξ , δ_1 , Γ_1 и Γ . Сведения о кристаллической структуре этих соединений приведены в табл. 34 [1, 2].

Таблица 34. Кристаллическая структура соединений в системе Fe - Zn

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
ξ	Монокл.	1,3424	0,76080	0,5061
δ_1	Гексагон.			$(\delta_1 = 127^\circ 18')$
δ_1	Гексагон.	1,280	-	5,76
Γ_1	Кубич.	1,799	-	-
Γ	"	0,899	-	-

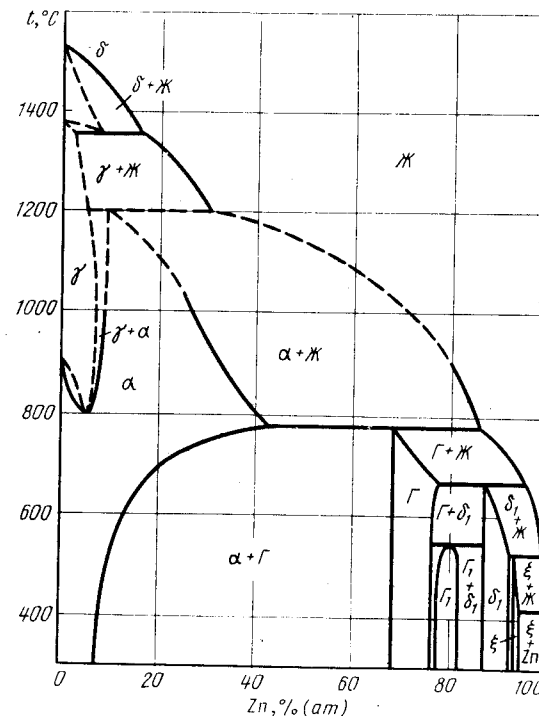


Рис. 333. Проекция линий максимальной растворимости системы Fe - Zn на плоскость температура - состав

Существование других соединений в системе Fe – Zn, обнаруженное в ранних работах, не подтверждено [1 – 4].

Подробный обзор равновесия конденсированных фаз в системе Fe – Zn приведен в справочниках [1, 3, 4]. Условия равновесия конденсированных фаз характеризуются проекцией линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 333), построенной с учетом [1, 3, 4] и более поздних работ [2, 5, 6].

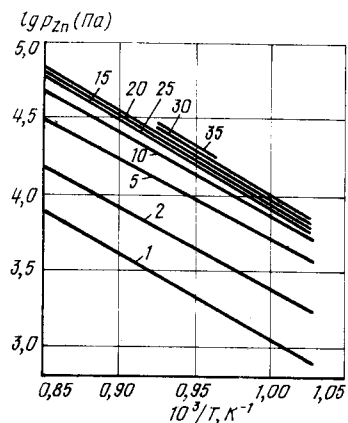


Рис. 334. Зависимость парциального давления цинка от температуры для α -твердых растворов цинка в железе [цифры у кривых – содержание цинка в % (ат.). Сплавы с 1,2 и 5 % (ат.) Zn относятся к метастабильному состоянию] [7]

Равновесный газ над сплавами системы Fe – Zn состоит в основном из паров цинка. Парциальным давлением паров железа можно пренебречь во всех случаях, за исключением разбавленных растворов цинка в твердом и жидком железе.

Равновесное давление паров цинка над α -твердыми растворами цинка в железе в интервале температур 700 – 900 °C представлено на рис. 334 [7].

Константы температурной зависимости парциального давления цинка над одно- и двухфазными сплавами системы Fe – Zn приведены в табл. 35 [2].

Изменение парциального давления цинка во всем интервале концентраций системы Fe – Zn при температуре 344 °C показано на рис. 335 [2].

Первая схема p – T -диаграммы состояния системы Fe – Zn, а также схемы изобарных сечений этой системы приведены в работе [8]. Эти схемы не привязаны к конкретным значениям температуры и давления и в них не учтены обнаруженные в более поздних работах соединения, богатые цинком.

Рассмотрение p – T -диаграммы состояния системы Fe – Zn, соответствующей современным представлениям о количестве, составе и термодинамических свойствах фаз, также целесообразно начать со схемы (рис. 336), так как реальная система имеет очень большой интервал равновесного давления с одной стороны и многие равновесия протекают в очень узком интервале давления с другой стороны.

На схеме рис. 336 кривыми 11 – 13 и 13 – 27 обозначены сублимация и кипение чистого цинка, а кривой 13 – 22 – его плавление. Аналогично этому кривые 3 – 5, 5 – 6, 6 – 7 и 7 – 8 обозначают равновесное давление газа над α -, γ -, δ -Fe и жидким железом, а кривые 5 – 30, 6 – 32 и 8 – 33 – полиморфные превращения и плавление чистого железа. В точке 12 осуществляется четырехфазное равновесие $\xi \rightleftharpoons Zn \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 12 – 21 ($\xi \rightleftharpoons Zn \rightleftharpoons \delta$), 12 – 13 ($Zn \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$), 12 – 10 ($Zn \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \Gamma$) и 12 – 14 ($\xi \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$). Точка 14 обозначает положение четырехфазного равновесия $\delta_1 \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 14 – 23, 14 – 9 и 14 – 16 – положение трехфазных равновесий $\delta_1 \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \delta$, $\delta_1 \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \Gamma$ и $\delta_1 \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Четыре фазы $\Gamma \rightleftharpoons \delta_1 \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$ находятся в равновесии в точке 16. Эта точка кривыми 16 – 17 ($\Gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$) и 16 – 15 ($\Gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$) соединена с точками четырех-

Таблица 35. Константы температурной зависимости $\lg p_{Zn}(\text{Па}) = -A/T + B$ для сплавов системы Fe – Zn

Содержание в сплаве Fe, % (ат.)	Фазы	A	B
1,5	Zn + ξ	6720	10,94
6,8	ξ	6800	10,96
7,0	ξ	6780	10,86
7,4	ξ + δ_1	6590	10,58
8,33	δ_1	6060	9,68
8,7	δ_1	6620	10,56
10,0	δ_1	6880	10,82
13,0	δ_1	6700	10,59
15,3	δ_1 + Γ_1	6650	10,29
19,4	Γ_1	6450	10,05
20,7	Γ_1	6790	10,57
22,2	Γ_1	6140	9,55
24,8	Γ	7160	11,04
30,9	Γ	7240	11,20
32,1	Γ + α	7210	11,31

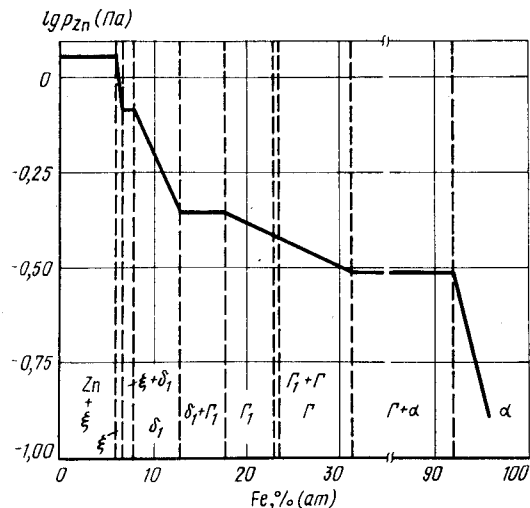


Рис. 335. Изотерма растворимости Zn в сплавах Fe – Zn при температуре 344 °C [2]

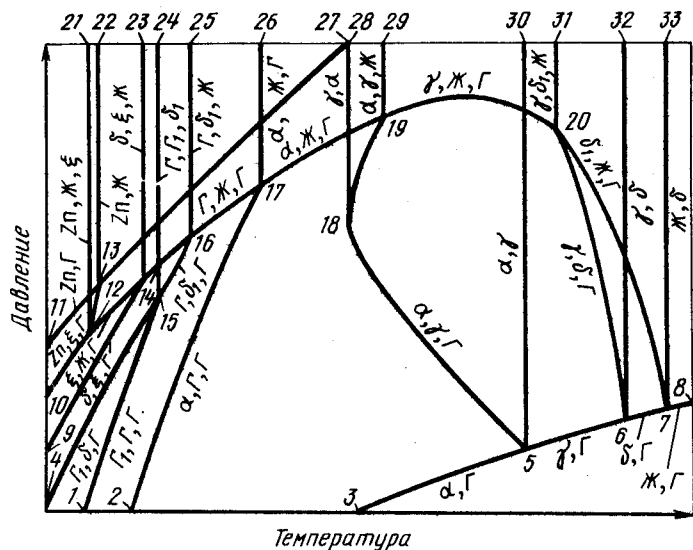


Рис. 336. Схема p - T -диаграммы состояния системы Fe - Zn

фазных равновесий 17 ($\alpha \rightleftharpoons \Gamma \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 16 ($\Gamma \rightleftharpoons \delta_1 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Вертикальные кривые 16 - 25, 17 - 26 и 15 - 24 обозначают равновесия конденсированных фаз $\Gamma \rightleftharpoons \delta_1 \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\alpha \rightleftharpoons \Gamma \rightleftharpoons \text{Ж}$ и $\Gamma \rightleftharpoons \delta_1$. Из точек 15 и 17 выходят кривые трехфазных равновесий с участием газа: 15 - 4 ($\Gamma_1 \rightleftharpoons \delta_1 \rightleftharpoons \Gamma$), 15 - 1 ($\Gamma_1 \rightleftharpoons \Gamma \rightleftharpoons \Gamma$), 17 - 2 ($\alpha \rightleftharpoons \Gamma \rightleftharpoons \Gamma$) и 17 - 19

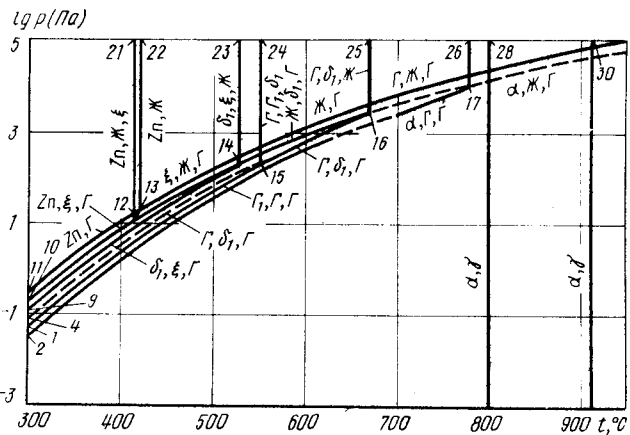


Рис. 337. p - T -диаграмма состояния системы Fe - Zn

($\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Положение точек четырехфазного равновесия 12, 14, 16, 17, 15 и выходящих из них кривых трехфазных равновесий можно оценить с достаточной степенью точности, используя экспериментальные и расчетные данные. Это сделано на p - T -диаграмме рис. 337, которая построена в реальном масштабе давления и температуры. Точки 19 и 20 четырехфазных равновесий $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ со схемы рис. 336 на p - T -диаграмму рис. 337 не перенесены, так как значение давления, при котором они расположены, неизвестно. Температура точки 20 соответствует 1360 °C, а точки 19, вероятно, несколько выше 1200 °C [3, 8]. О кривой 19 - 20 трехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ известно только, что она имеет максимум по давлению, который расположен выше $p = 10^5$ Па [8]. Кривая 19 - 18 - 5 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, как следует это из диаграммы рис. 337, имеет минимум в точке 18 при температуре 800 °C.

На p - T -диаграмме состояния системы Fe - Zn (рис. 337) сохранены те же обозначения, что и на схеме рис. 336. Кроме точек 19 и 20, на диаграмме рис. 337 отсутствуют кривые равновесия железа и растворов на его основе с газом, так как давление газа в этих равновесиях меньше обозначенного на рис. 337. Сплошными линиями на диаграмме рис. 337 показаны равновесия, исследованные экспериментально в основном в работах [2, 5]. Пунктирные линии получены путем экстраполяции данных работ [2, 5].

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы Fe - Zn приведены на рис. 338.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме девять кривых трехфазных равновесий: 12 - 21, 14 - 23, 15 - 24, 16 - 25, 17 - 26, 17 - 19, 19 - 18 - 5, 19 - 20, 20 - 31 (точки пересечения с последними четырьмя кривыми можно проследить только на схеме рис. 336). Шесть из этих точек пересечения (с кривыми 12 - 21, 14 - 23, 15 - 24, 16 - 25, 17 - 26 и 20 - 31 обозначают) равновесия только конденсированных фаз, поэтому горизонтали реакций $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \xi$, $\delta_1 \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\Gamma \rightleftharpoons \Gamma_1 \rightleftharpoons \delta$, $\Gamma \rightleftharpoons \delta_1 \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{Ж}$ на диаграмме рис. 333 и изобарном сечении рис. 338, а занимают одинаковое положение. При температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 17 - 19 на p - T -диаграмме, на рис. 338, а нанесена горизонталь безвариантной реакции $\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Жидкость, участвующая в этом равновесии, содержит ~78 % (ат.) Zn, а α -твердый раствор $p = 10^5$ Па с кривой 19 - 18 - 5 на p - T -диаграмме, на рис. 228, а нанесена горизонталь безвариантной реакции $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$. При температуре 1260 °C [8] изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривую $\gamma \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. При этой температуре на рис. 338, а из γ -твердого раствора и газа образуется жидкость, содержащая ~28 % (ат.) Zn. С дальнейшим увеличением температуры растворимость Zn в жидкости уменьшается в соответствии с данными работы [8].

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме при температурах до 1000 °C шесть кривых трехфазных равновесий: 12 - 21, 14 - 23, 15 - 24, 14 - 16, 15 - 16 и 2 - 17. Поэтому на изобарном сечении рис. 338, б шесть горизонталей безвариантных реакций, три из которых (точки пересечения изобары с кривыми 12 - 21, 14 - 23 и 15 - 25) остались неизменными по сравнению с диаграммами рис. 333 и 338, а, так как обозначают равновесия только конденсированных фаз. При температуре 600 °C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 14 - 16 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая ~98 % (ат.) Zn, разлагается на δ -фазу и газ. При температуре 660 °C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 15 - 16 на p - T -диаграмме) δ -фаза разлагается на Γ -фазу и газ, а при температуре 680 °C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 2 - 17 на p - T -диаграмме) Γ -фаза разлагается на газ и α -твердый раствор, содержащий ~18 % (ат.) Zn. С дальнейшим повышением температуры растворимость цинка в α -твердом растворе можно оценить по точкам пересечения изобары $p = 10^3$ Па с экстраполированными до этого давления изоконцентрами рис. 334.

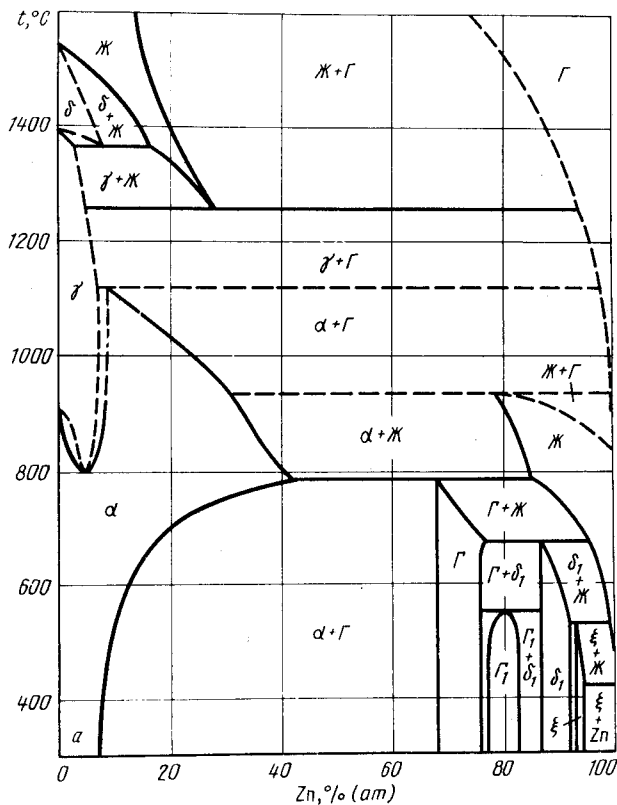
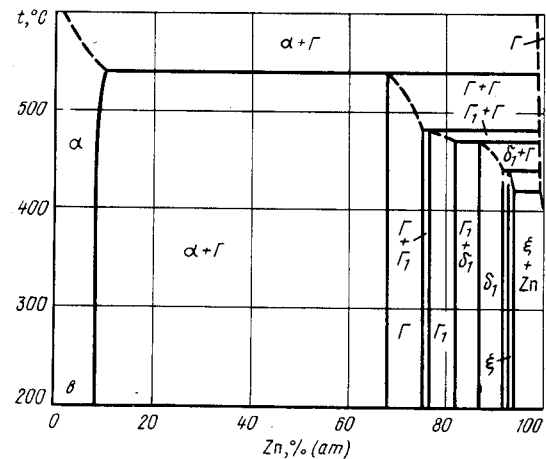
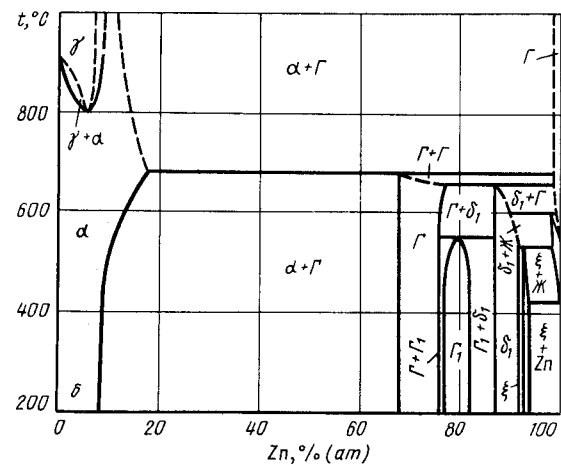


Рис. 338. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Fe - Zn при давлении 10^5 Па (а), 10^3 Па (б) и 10 Па (в)

На изобарном сечении при давлении 10 Па (рис. 338, в) пять горизонталей безвариантных реакций, так как изобара $p = 10$ Па пересекает на p - T -диаграмме до температуры 600 °С пять кривых трехфазных равновесий: 10 - 12, 9 - 14, 4 - 15, 1 - 15 и 2 - 17. Во всех трехфазных равновесиях присутствует газовая фаза. При температуре 420 °С (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 10 - 12 на p - T -диаграмме) ξ -фаза находится в равновесии с жидкостью и газом, состоящими практически из чистого цинка. При температурах 440, 470 и 480 °С (точки пересечения изобары $p = 10$ Па с кривыми 9 - 14, 4 - 15 и 1 - 15 на p - T -диаграмме) фазы ξ , δ_1 и Γ_1 последовательно разлагаются с выделением газообразного цинка на более обогащенные железом фазы. При температуре 540 °С (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 2 - 17 на p - T -диаграмме) Γ -фаза разлагается на газ и α -твердый раствор, содержащий 10 % (ат.) Zn.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe - Zn при температуре 344 °С (рис. 339) включает в себя пять горизонталей безвариантных реакций,



так как изотерма $t = 344$ °С пересекает на p - T -диаграмме пять кривых трехфазных равновесий: 10 - 12, 9 - 14, 4 - 15, 1 - 15 и 2 - 17. При давлении 1,1 Па (точка пересечения изотермы $t = 344$ °С с кривой 10 - 12 на p - T -диаграмме) ξ -фаза находится в равновесии с жидким и газообразным цинком. При давлениях 0,82; 0,45; 0,38 Па (точки пересечения изотермы $t = 344$ °С с кривыми 9 - 14, 4 - 15 и 1 - 15 на p - T -диаграмме) ξ , δ_1 и Γ_1 -фазы последовательно разлагаются с выделением газа и более обогащенных железом фаз. При давлении 0,31 Па (точка пересечения изотермы $t = 344$ °С с кривой 2 - 17 на p - T -диаграмме) Γ -фаза разлагается на газ и α -твердый раствор, содержащий 8 % (ат.) Zn. Изменение растворимости цинка во всех фазах с уменьшением давления задано изотермой $t = 344$ °С рис. 335.

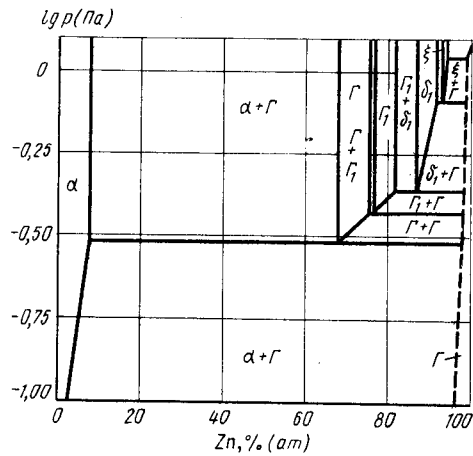


Рис. 339. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe - Zn при температуре 344 °C

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вол А.Е. Структура и свойства двойных металлических систем. Т. 2: Справочник. - М.: Наука, 1962. - 982 с.
2. Gallings P.J., Gierman G., Koster D., Kuit J. // Z. Metallkunde. 1980. Bd 71. S. 70 - 75, 150 - 154.
3. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник. / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. - М.: Металлургия, 1970. - 455 с.
4. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. - М.: Металлургия, 1973. - 760 с.
5. Tomita M., Azakami T., Timberg L.M., Toguri J.M. // Trans. Japan Inst. Metals. 1981. V. 22. P. 717 - 722.
6. Bastin G.F., Van Loo F.J.J., Rieck G.D. // Z. Metallkunde. 1974. Bd 1974. S. 656 - 660.
7. Wriedt H.A. // Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 1120 - 1127.
8. Vogel R., Gerhardt R. // Arch Eisenhüttenw. 1961. Bd 32. S. 655 - 659.

ГАДОЛИНИЙ - ВОДОРОД

В системе Gd - H образуются α - и γ -твердые растворы водорода в гадолинии; дигидрид гадолиния (условная формула GdH_2), имеющий г.ц.к. решетку типа флюорита с параметром $a = 0,5297 + 0,5303$ нм и гомогенный при комнатной температуре в области $GdH_{1,8} - GdH_{2,3}$; тригидрид гадолиния (условная формула GdH_3), имеющий г.п.у. решетку с параметрами: $a = 0,373$ нм, $c = 0,671$ нм и гомогенный при комнатной температуре в области $GdH_{2,85} - GdH_3$ [1, 2].

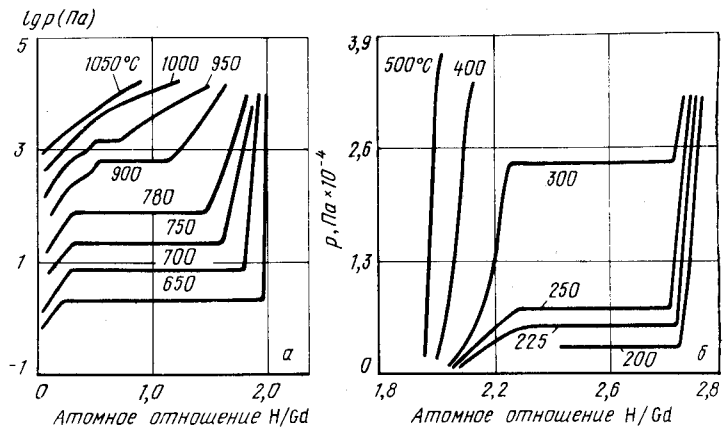


Рис. 340. Изотермы растворимости водорода в сплавах Gd - GdH_2 (а) [3] и $GdH_2 - GdH_3$ (б) [1]

Изотермы растворимости водорода в системе Gd - H показаны на рис. 340. В области Gd - GdH_2 (рис. 340, а) на изотермах при 650 - 780 °C по одному горизонтальному участку, соответствующему равновесию α -Gd + GdH_2 . На изотермах 900 и 950 °C, кроме этих горизонтальных участков на составах $\sim GdH_{0,5}$, имеются перегибы, указывающие на существование узкой области двухфазного равновесия γ -Gd + GdH_2 . При высоких содержаниях водорода (рис. 340, б) положение горизонтальных участков на изотермах 200 - 300 °C определяет границы двухфазной об-

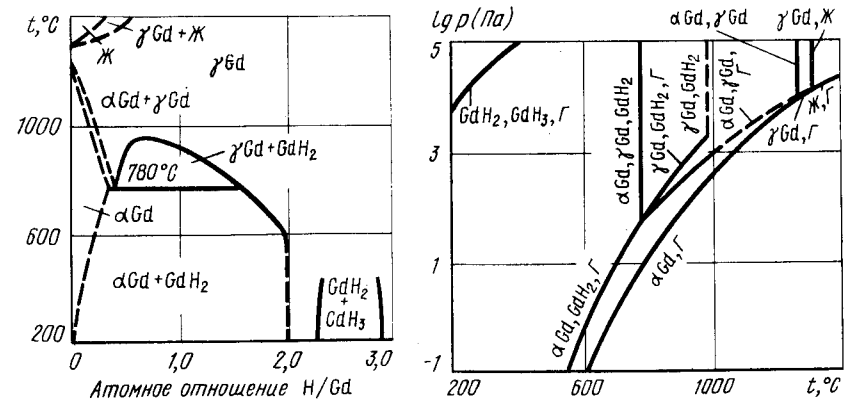


Рис. 341. Проекция линий максимальной растворимости системы Gd - H на плоскость температура - состав

Рис. 342. p - T-диаграмма состояния системы Gd - H

ласти $GdH_2 + GdH_3$. Температурная зависимость равновесного давления водорода над двухфазными сплавами $\alpha\text{-Gd} - GdH_2$ выражается уравнением [4]

$$\lg p_{H_2} \text{ (Па)} = -10530/T + 12,49.$$

На проекции линий максимальной растворимости системы $Gd - H$ на плоскость температура - состав (рис. 341) границы двухфазных областей нанесены в соответствии с точками перегиба изотерм рис. 340, а положение перитектоидного равновесия взято из работы [3]. Участок диаграммы с равновесием жидкости нанесен ориентировочно (температура плавления гадолиния 1311°C , $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -перехода 1260°C).

Равновесное давление паров гадолиния примерно на порядок меньше равновесного давления водорода над GdH_3 . Поэтому на диаграмме рис. 342 равновесное давление водорода в трехфазных равновесиях с участием гидридов принято равным общему давлению.

На $p - T$ -диаграмме состояния системы $Gd - H$ (рис. 342) кривые 2 - 5, 5 - 6 и 6 - 7 обозначают давление пара над α -, γ - и жидким гадолинием, кривые 5 - 12 и 6 - 13 - $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращение и плавление гадолиния. Из точки 6 выходит нанесенная ориентировочно кривая 6 - 14 трехфазного равновесия $\gamma\text{-Gd} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons G$.

Точка 3 отвечает равновесию четырех фаз: $\alpha\text{-Gd} \rightleftharpoons \gamma\text{-Gd} \rightleftharpoons GdH_2 \rightleftharpoons G$. Координаты этой точки: температура 780°C , давление 80 Па. Из точки 3 выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 1 - 2 равновесия $\alpha\text{-Gd} \rightleftharpoons GdH_2 \rightleftharpoons G$ нанесена по экспериментальным данным [1, 3, 4]. Две точки кривой 3 - 4 равновесия $\gamma\text{-Gd} \rightleftharpoons GdH_2 \rightleftharpoons G$ (помимо точек 3 и 5) нанесены по данным работы [3] (при температуре 900 и 950°C). Кривая 3 - 10 равновесия трех конденсированных фаз $\alpha\text{-Gd} \rightleftharpoons \gamma\text{-Gd} \rightleftharpoons GdH_2$ вертикальна. Кривая 3 - 4 равновесия $\gamma\text{-Gd} \rightleftharpoons GdH_2 \rightleftharpoons G$, построенная по экспериментальным данным [1, 3], заканчивается в критической точке 4 (температура 980°C , давление $1,5 \cdot 10^3$ Па). Из этой точки выходит кривая 4 - 11 расслоения твердых растворов $\gamma\text{-Gd} \rightleftharpoons GdH_2$.

Кривая 8 - 9 трехфазного равновесия $GdH_2 \rightleftharpoons GdH_3 \rightleftharpoons G$ нанесена по данным [1].

В работах [5 - 7] высказано предположение, экспериментально подтвержденное на системах водорода с Za , Se , Nd и Pr , о невозможности образования непрерывных растворов между γ -твердыми растворами редкоземельных металлов и их

дигидридами. Как следует из этих работ, γ -твердые растворы должны разлагаться на дигидриды и жидкость по перитектическим реакциям. Для системы $Gd - H$ экспериментальных данных, подтверждающих выводы работ [5 - 7], пока нет. Поэтому на рис. 342 и далее представлены равновесия, основанные на наиболее поздних экспериментальных данных работы [3].

Изобарные сечения диаграммы состояния системы $Gd - H$ при давлениях 10^4 и 10^3 Па показаны на рис. 343.

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме две кривые трехфазных равновесий: кривую 8 - 9 при температуре 260°C и кривую 3 - 10 при температуре 780°C . При первой температуре на изобарном сечении рис. 343, а нанесена горизонталь разложения GdH_3 на GdH_2 и газ. Участвующие в этом равновесии ди- и тригидрид, как это следует из рис. 340, б, имеют составы $GdH_{2,2}$ и $GdH_{2,7}$. По мере снижения температуры растворимость водорода в тригидриде увеличивается, как об этом свидетельствует пересечение изобары $p = 10^4$ Па с правыми ветвями изотерм рис. 340, б.

При второй температуре (780°C) на диаграмме рис. 343, а обозначен монотектоидный распад, положение которого полностью совпадает с его положением на рис. 341, так как давление 10^4 Па выше равновесного давления водорода над всеми фазами, участвующими в этом равновесии. Верхний предел области гомогенности GdH_2 при температурах $650 - 1050^\circ\text{C}$ определяется точками пересечения изобары $p = 10^4$ Па с изотермами рис. 340, а.

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: кривую 3 - 10 при температуре 780°C , кривую 3 - 4 при температуре 830°C и кривую 3 - 5 при температуре 1000°C . В соответствии с этим на диаграмме рис. 343, б три горизонтали безвариантных реакций. Состав фаз, участвующих при температуре 780°C в трехфазном равновесии $\gamma\text{-Gd} \rightleftharpoons \alpha\text{-Gd} \rightleftharpoons GdH_2$, по-прежнему остался без изменений. При температуре 830°C GdH_2 разлагается на $\gamma\text{-Gd}$ и газ. При этом твердый раствор водорода в $\gamma\text{-Gd}$ имеет состав $GdH_{0,5}$, а дигидрид $GdH_{1,0}$.

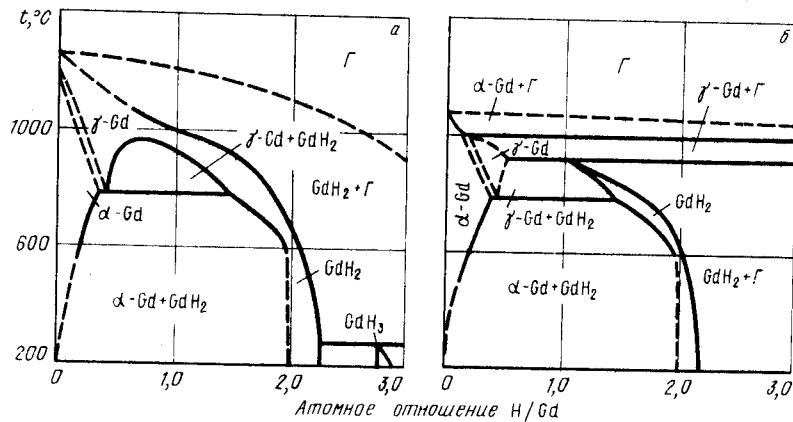


Рис. 343. Изобарные сечения диаграммы состояния системы $Gd - H$ при давлении 10^4 Па (а) и 10^3 Па (б)

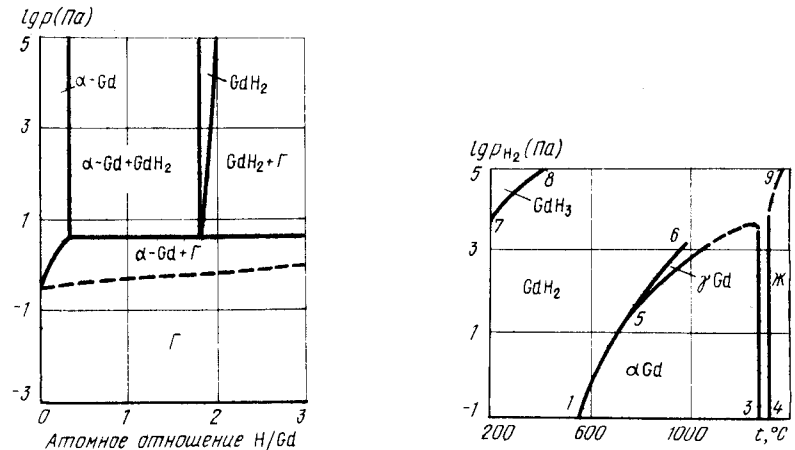


Рис. 344. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $Gd - H$ при температуре 650°C

Рис. 345. $p_{H_2} - T$ -диаграмма состояния системы $Gd - H$ ($p_{\text{общ}} \geq 10^5$ Па)

При снижении температуры растворимость водорода в GdH_2 определяется точками пересечения изобары $p = 10^3$ Па с правыми ветвями изотерм рис. 340, а. При температуре 1000 °C на диаграмме рис. 343, б нанесена горизонталь разложения твердого раствора водорода в γ -Gd на его раствор в α -Gd и газ. В пределах температуры, обозначенных на рис. 343, б, тригидрид гадолиния не существует.

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы Gd – H при температуре 650 °C (рис. 344) одна горизонталь безвариантной реакции, так как изотерма $t = 650$ °C пересекает на p – T -диаграмме всего одну кривую 1 – 3 трехфазного равновесия. При давлении 4,5 Па дигидрид состава $GdH_{1,82}$ разлагается на твердый раствор водорода в α -Gd состава $GdH_{0,361}$ и газ. Растворимость водорода в α -Gd при более низких давлениях и в GdH_2 при более высоких давлениях определяется левой и правой ветвями изотермы $t = 650$ °C рис. 340, а.

p_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Gd – H представлена на рис. 345 ($p_{общ} \geq \geq 10^5$ Па). На этой диаграмме выше кривой 7 – 8 находится область существования GdH_3 , ниже кривых 1 – 5 и 5 – 3 – область существования твердых растворов водорода в гадолинии, правее кривой 4 – 9 – область существования жидких растворов водорода в гадолинии. Между кривыми 7 – 8 и 1 – 5 – 6 существует GdH_2 , а между кривыми 5 – 6, 5 – 3 и 4 – 9 твердый раствор водорода в γ -Gd. Выше критической точки б дигидрид гадолиния и γ -Gd образуют непрерывные твердые растворы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sturdy C.E., Mulford R.N.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 1083 – 1087.
2. Uhrick D.E. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 2204 – 2208.
3. Toguchi K., Tada M., Huang Y.C. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 88. P. 469 – 478.
4. McQuillan A.D. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 49. P. 431 – 438.
5. Bischof R., Tellefsen M., Kaldis E. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 110. P. 99 – 106.
6. Tellefsen M., Kaldis E., Jilek E. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 110. P. 107 – 117.
7. Bischof R., Kaldis E., Tellefsen M. // J. Cryst. Growth. 1984. V. 70. P. 491 – 498.

ГЕРМАНИЙ – МАГНИЙ

В системе германий – магний образуется одно химическое соединение Mg_2Ge , обладающее кубической решеткой с параметром $a = 0,6390$ нм. Растворимость магния и германия друг в друге в твердом состоянии очень мала, в жидком состоянии растворимость представлена на проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 346) [1, 2].

Равновесная газовая фаза над сплавами германий – магний состоит из атомов магния и германия, причем давление паров германия пренебрежимо мало [3, 4].

Экспериментально измеренное в интервале температур 962 – 1180 °C давление пара над сплавами с 10 – 70 % (ат.) Ge представлено на рис. 347, а температурная зависимость давления пара над расплавами постоянного состава – в табл. 36 [4].

Экспериментальные данные работы [3] и фазовые диаграммы чистых элементов [4] позволяют предложить схему p – T -диаграммы состояния системы германий – магний (рис. 348).

На p – T -диаграмме рис. 348 кривые 3 – 4 и 8 – 10 – 17 характеризуют давление пара над чистыми германием и магнием, а кривые 2 – 15 и 9 – 13 – плавление этих элементов.

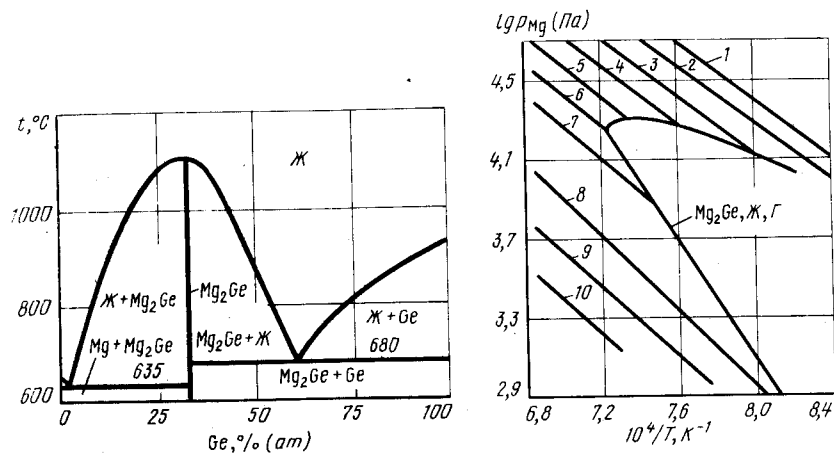


Рис. 346. Проекция линий максимальной растворимости системы Ge – Mg на плоскость температура – состав [1]

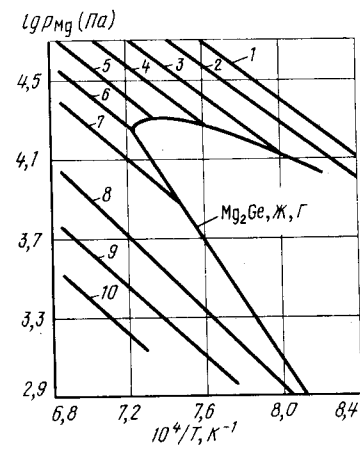


Рис. 347. Зависимость равновесного давления магния от температуры над расплавами системы Ge – Mg [2]:
1 – Mg; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25; 6 – 33,3; 7 – 40; 8 – 50; 9 – 60; 10 – 70 % (ат.)

В точке 9 (температура 635 °C, давление $\sim 2 \cdot 10^2$ Па) имеет место четырехфазное равновесие $Mg_2Ge \rightleftharpoons Mg \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 9 – 12 равновесия конденсированных фаз $Mg_2Ge \rightleftharpoons Mg \rightleftharpoons Ж$ практически вертикальна. Кривые 9 – 7 ($Mg_2Ge \rightleftharpoons Mg \rightleftharpoons Г$) и 9 – 10 ($Mg \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$) нанесены ориентировочно, кривая 9 – 11 равновесия $Mg_2Ge \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ при высоких температурах нанесена по экспериментальным данным [3]. В точке

Таблица 36. Константы уравнения $\lg p$ (Па) = $-A/T + B$ температурной зависимости давления пара над расплавами системы Mg – Ge

Содержание германия, % (ат.)	A	B	Интервал температур, °C
10	6753	9,69	925–1086
15	6972	9,73	962–1111
20	7169	9,77	1036–1145
25	7562	9,85	1099–1178
33,3	8262	10,18	1123–1179
40	8530	10,22	1093–1180
50	8960	10,16	989–1180
60	9201	10,05	1049–1180
70	9350	9,83	1110–1180

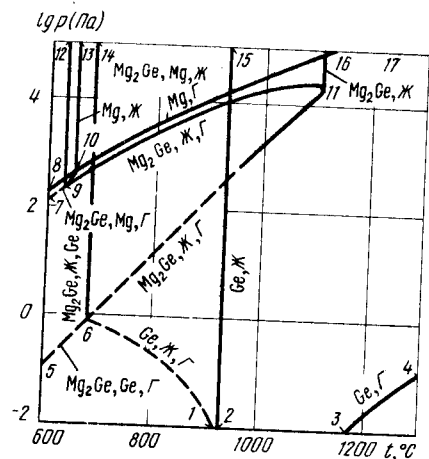


Рис. 348. p – T -диаграмма состояния системы Ge – Mg

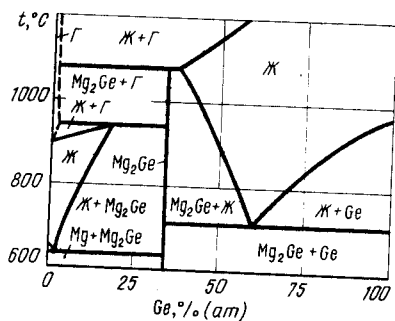


Рис. 349. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Ge – Mg при давлении 10^4 Па

11 в равновесии с Mg_2Ge находятся газ и жидкость. Линия 11 – 16 соответствует конгруэнтному плавлению Mg_2Ge .

Точка 6 (температура $680^\circ C$, давление ~ 1 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $Mg_2Ge \rightleftharpoons Ge \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки исходят: вертикальная кривая 6 – 14 равновесия конденсированных фаз $Mg_2Ge \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$; ориентировочно нанесенная кривая 6 – 5 ($Mg_2Ge \rightleftharpoons Ge \rightleftharpoons Г$), построенная при высоких температурах по экспериментальным данным [3]; кривая 6 – 11 ($Mg_2Ge \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$) и заканчивающаяся в тройной точке чистого германия кривая 6 – 1 ($Ge \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$). Равновесие 6 – 11 отличается от обозначенного таким же образом 9 – 11 тем, что участвующая в нем жидкость насыщена не магнием, а германием.

Изобарные сечения при давлениях выше $2 \cdot 10^4$ Па аналогичны диаграмме рис. 346, так как в этих условиях все равновесные фазы будут находиться в конденсированном состоянии.

Характерное сечение при более низком давлении показано на рис. 349.

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p – T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 8 – 12, 6 – 14, 9 – 11 и 6 – 11. Поэтому на изобарном сечении рис. 349 четыре горизонтали безвариантных равновесий.

При температурах 635 и $680^\circ C$ (точки пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривыми 8 – 12 и 6 – 14 на p – T -диаграмме) на диаграмме рис. 349 нанесены эвтектические горизонталы, которые имеют такой же вид, как и на рис. 346. При температуре $940^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 9 – 11 на p – T -диаграмме) жидкость, содержащая 15 % (ат.) Ge, разлагается на Mg_2Ge и газ. При температуре $1080^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 6 – 11 на p – T -диаграмме) Mg_2Ge разлагается на газ и жидкость с ~ 38 % (ат.) Ge. В интервале температур 940 – $1080^\circ C$ в равновесии с газом находится Mg_2Ge , а при более низких и высоких температурах – жидкость. Растворимость газа в последней определяется точками пересечения изобары $p = 10^4$ Па с изоконцентрациями рис. 347.

Изотермическое сечение при температуре $1050^\circ C$ показано на рис. 350. Изотерма $t = 1050^\circ C$ пересекает на p – T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 9 – 11 и 6 – 11. Поэтому на изотермическом сечении рис. 350 две горизонтали безвариантных реакций. При давлении $3 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1050^\circ C$ с

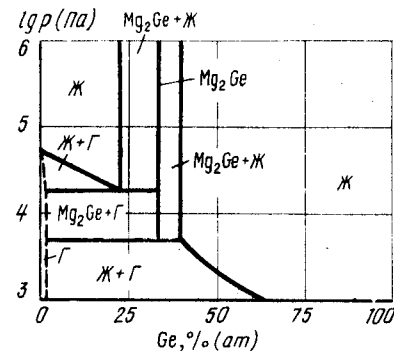


Рис. 350. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ge – Mg при температуре $1050^\circ C$

кривой 9 – 11 на p – T -диаграмме) жидкость с ~ 23 % (ат.) Ge разлагается на газ и Mg_2Ge . При давлении $5 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1050^\circ C$ с кривой 6 – 11 на p – T -диаграмме) Mg_2Ge разлагается на газ и жидкость, содержащую 40 % (ат.) Ge. Растворимость газа в жидкости при давлениях выше $3 \cdot 10^4$ и ниже $5 \cdot 10^3$ Па определяется точками пересечения изотермы $t = 1050^\circ C$ с изоконцентрациями рис. 347.

Сам рис. 347, если исключить из него прямые 1 – 10, можно трактовать как участок p – T -диаграммы состояния системы германий – магний. При этом справа от кривой, обозначающей равновесие $Mg_2Ge \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, будет находиться область существования Mg_2Ge , а остальную площадь диаграммы будет занимать область жидкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник / Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1489 с.
2. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2: Справочник. – М.: Наука, 1962. – 982 с.
3. Глазов В.М., Павлова Л.М., Поляков К.Б. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. С. 1465 – 1469.
4. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. – М.: Наука, 1980. – 272 с.

ГЕРМАНИЙ – ЦИНК

Германий и цинк не образуют химических соединений. Растворимость цинка в твердом германии составляет [1]:

$t, ^\circ\text{C}$	759	725	714	420
$c_{\text{Zn}} \cdot 10^3, \%$ (ат.).....	7,2	4,6	4,7	1,3

а растворимость германия в жидком цинке [2]

$t, ^\circ\text{C}$	800	750	700	655	600	550	500	450
$c_{\text{Ge}}, \%$ (ат.).....	63,6	53,0	44,0	36,8	28,8	21,3	14,8	9,14

Аналогичные данные по растворимости германия в жидком цинке получены в работах [3 – 5].

Германий с цинком образуют эвтектику при температуре 396 °С и содержании германия 5 % (ат.) [3]. Проекция линий максимальной растворимости этой системы на плоскость температура – состав показана на рис. 351 [3].

Равновесный газ над сплавами системы германий – цинк состоит в основном из атомов цинка. Зависимость равновесного давления пара цинка от температуры и состава сплавов показана на рис. 352 [3]. Давление цинка в условиях трехфазного равновесия $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Ge} \rightleftharpoons \Gamma$ имеет максимум при $p = 10^4$ Па, $t = 810 \pm 870$ °С и содержании цинка в жидком сплаве ~ 25 % (ат.) [3].

На p – T -диаграмме состояния системы германий – цинк (рис. 353) кривые 1 – 2 – 3 и 5 – 7 – 11 обозначают давление пара над чистыми германием и цинком [3, 6, 7], а кривые 2 – 10 и 7 – 9 – плавление этих элементов. Точка 6 (температура 396 °С, давление ~ 5 Па) соответствует положению четырехфазного равновесия $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Ge} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{z}$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 6 – 8 равновесия трех конденсированных фаз $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Ge} \rightleftharpoons \text{Ж}$ практически вертикальна. Ориентировочно нанесенные кривые 6 – 7, 6 – 4 обозначают трехфазные

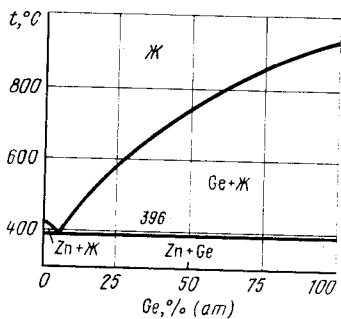


Рис. 351. Проекция линий максимальной растворимости системы Ge – Zn на плоскость температура – состав [3]

Рис. 352. Зависимость парциального давления цинка над сплавами Ge – Zn от температуры (цифрами над кривыми обозначено содержание в сплавах цинка в атомных процентах)

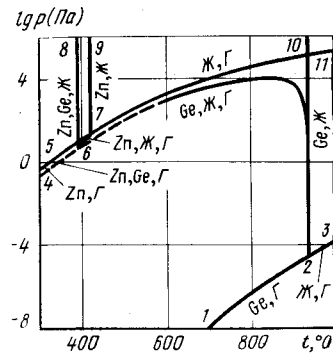
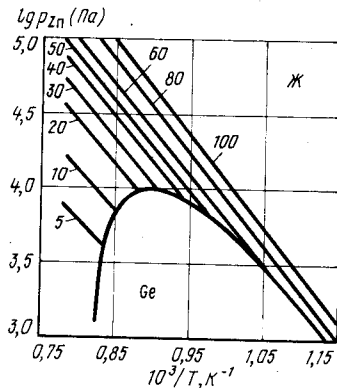


Рис. 353. p – T -диаграмма состояния системы Ge – Zn

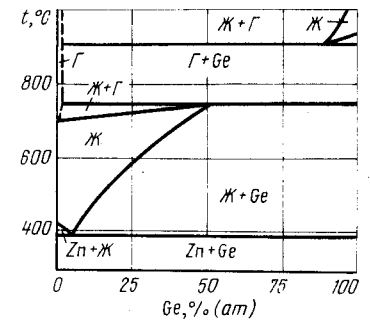


Рис. 354. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Ge – Zn при давлении $6 \cdot 10^3$ Па

равновесия $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Ge} \rightleftharpoons \Gamma$. Кривая 6 – 2 трехфазного равновесия в интервале температур 600 – 930 °С нанесена по экспериментальным данным [3], а при более высоких и низких температурах – при помощи экстраполяции этих данных.

Изобарные сечения диаграммы состояния системы германий – цинк при давлениях выше 10^4 Па будут аналогичны диаграмме рис. 351. Характерное изобарное сечение при более низком давлении показано на рис. 354.

Изобара $p = 6 \cdot 10^3$ Па пересекает на p – T -диаграмме кривую трехфазного равновесия 6 – 8 и дважды кривую трехфазного равновесия 6 – 2. Поэтому на изобарном сечении рис. 354 три горизонтали безвариантных равновесий. Эвтектическая реакция (точка пересечения изобары $p = 6 \cdot 10^3$ Па с кривой 6 – 8 на p – T -диаграмме) имеет такой же вид, как и на рис. 351, так как давление паров над конденсированными фазами меньше $6 \cdot 10^3$ Па. При температуре 750 °С (низкотемпературная точка пересечения изобары $p = 6 \cdot 10^3$ Па с кривой 6 – 2 на p – T -диаграмме) жидкость, содержащая ~ 50 % (ат.) Ge, разлагается на твердый германий и газ, состоящий

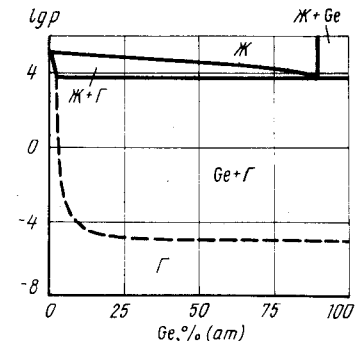


Рис. 355. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ge – Zn при температуре 900 °С

практически из чистого цинка. При более низких температурах положение кривой растворимости газа в жидкости определяется точками пересечения изобары $p = 6 \cdot 10^3$ Па с изоконцентра́тами рис. 352.

В интервале температур 750 – 910 °С твердый германий находится в равновесии с газообразным цинком.

При температуре 910 °С (высокотемпературная точка пересечения изобары $p = 6 \cdot 10^3$ Па с кривой $\delta - 2$ на $p - T$ -диаграмме) из газа и твердого германия вновь образуется жидкость, содержащая 10 % Zn. При более высокой температуре растворимость газа в жидкости задана точками пересечения изобары $p = 6 \cdot 10^3$ Па с изоконцентра́тами рис. 352.

На характерном изотермическом сечении диаграммы состояния системы германий – цинк при температуре 900 °С (рис. 355) всего одна горизонталь безвариантного равновесия. При давлении $8 \cdot 10^3$ Па жидкость с ~ 12 % (ат.) Zn разлагается на твердый германий и газообразный цинк. С увеличением давления растворимость газа в жидкости уменьшается и задается точками пересечения изотермы $t = 900$ °С с изоконцентра́тами рис. 352. При температуре 900 °С цинк кипит при давлении $\sim 10^5$ Па, а германий сублимирует при давлении $\sim 10^{-5}$ Па.

Диаграмму рис. 352, если исключить из нее изоконцентра́ты, можно трактовать как $p_{Zn} - T$ -диаграмму состояния системы германий – цинк. Тогда выше кривой с максимумом будет расположена область жидких растворов германия в цинке, а ниже этой кривой – область твердых растворов цинка в германии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Trumbore F.A. // Bell. System Techn. J. 1960. V. 39. P. 205 – 233.
2. Thurmond C.D., Kowalchik M. // Bell System Technol. J. 1960. V. 39. P. 169 – 204.
3. Ching-Hua Su, Tse Tung, Mubarak A., Brebrick R.F. // High Temp. Sci. 1984. V. 18. P. 197 – 212.
4. Girard C., Baret R., Riou J., Bros J.P. // Electrochem. Soc. 1980. V. 127. P. 1157 – 1161.
5. Баталин В.И., Белобородова Е.А., Стукало В.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1970. № 2. С. 82 – 85.
6. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. – М.: Наука, 1961. – 396 с.
7. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.

ВОДОРОД – ГАФНИЙ

В системе Hf – H, кроме твердого раствора водорода в гафнии, достоверно установлено существование двух гидридов: δ -гидрида с г.ц.к. решеткой типа флюорита и ϵ -гидрида с гранецентрированной тетрагональной решеткой. При температуре ниже 100 °С возможен переход δ -фазы в δ' -фазу [1].

Растворимость водорода в гафнии составляет [2, 3]:

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 2,88 + 1964/T \quad (600 - 900 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Предельная растворимость водорода в α -гафнии [2, 3]

$$\lg c_{H, \text{max}} [\% \text{ (ат.)}] = 2,3 - 1460/T \quad (600 - 900 \text{ }^\circ\text{C}).$$

При комнатной температуре растворимость водорода в гафнии, вероятно, немногим меньше 2 % (ат.) [3, 4]; δ -фаза гомогенна в области 63 – 64,3 % (ат.) H

Таблица 37. Границы областей гомогенности твердого раствора водорода в гафнии и δ -фазы

Температура, °С	Содержание водорода, % (ат.)		
	граница $\alpha \rightleftharpoons \alpha + \delta$	граница $\alpha + \delta \rightleftharpoons \delta$	граница $\delta \rightleftharpoons \delta + \epsilon$
871,9	10,78	23,9	–
826,8	9,95	27,3	–
803,5	9,12	30,9	–
798,5	9,10	31,5	–
779,4	8,61	34,4	–
745,2	7,59	39,2	–
717,8	7,08	40,6	–
682,7	5,97	45,6	–
594,8	3,59	51,4	–
396,5	–	60,5	–
365,1	–	60,9	64,2
322,0	–	61,4	63,7
297,9	–	61,9	64,2
271,6	–	62,4	64,0
250,7	–	62,9	64,2

($\text{HfH}_{1,70} - \text{HfH}_{1,80}$), а ϵ -фаза – при содержании водорода выше 65,3 % (ат.). С повышением температуры области гомогенности твердого раствора в гафнии и δ -фазы расширяются. Границы областей гомогенности твердого раствора водорода в гафнии и δ -фазы при высоких температурах приведены в табл. 37 [3].

Изотермы растворимости водорода в гафнии представлены на рис. 356 [5]. Горизонтальные участки на рис. 356 соответствуют двухфазной области твердого раствора водорода в гафнии и δ -фазы. Для этой области

$$\lg p_{H_2} \text{ (Па)} = -6848/T + 10,38.$$

При низких температурах (рис. 356) на изотермах при ~ 64 % (ат.) H наблюдаются перегибы. Они могут быть истолкованы или как маленькие горизонтальные площадки, соответствующие очень узкой двухфазной ($\delta + \epsilon$)-области, или как искажения, вызванные расслоением при температуре ~ 250 °С. Авторы работы [3] считают первое предположение более вероятным. В обоих случаях можно с уверенностью утверждать, что двухфазная область очень узка и критическая точка лежит не выше 380 °С.

Проекция линий максимальной растворимости системы гафний – водород на плоскость температура – состав показана на рис. 357. При построении этой диаграммы по данным [3] принято, что критическая точка расслоения δ - и ϵ -фаз находится при температуре 380 °С.

На рис. 358 показана схема $p - T$ -диаграммы состояния системы Hf – H в области температуры 0 – 900 °С и давления 10 – 10^5 Па. В указанном интервале температур давление пара чистого гафния на много порядков ниже 10 Па. Поэтому линий, относящихся к равновесию различных фаз чистого гафния, на рис. 358 нет. Так как давление гафния несоизмеримо мало по сравнению с давлением водорода над гидридными фазами, то общее давление над этими фазами принято равным пар-

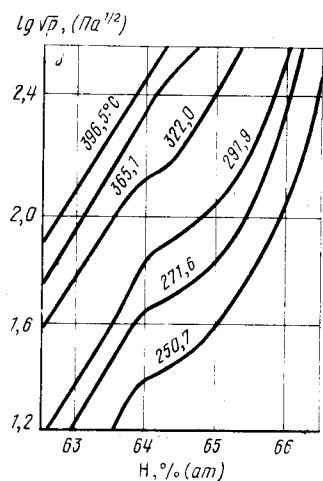
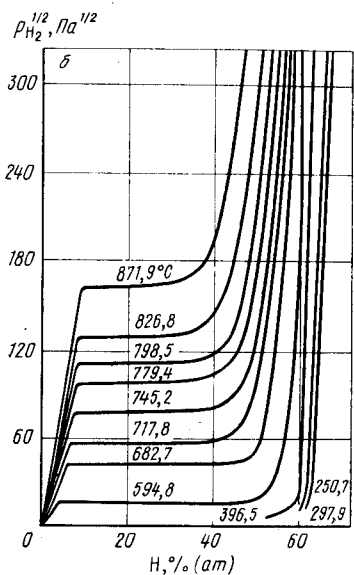
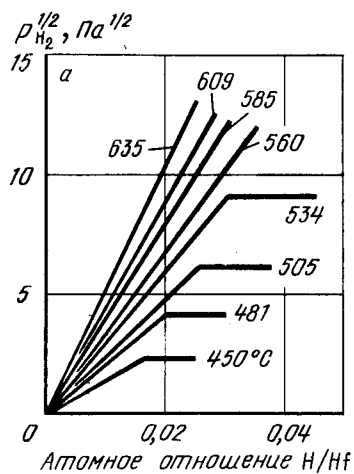


Рис. 356. Изотермы растворимости водорода в сплавах гафния с низким (а) [5], средним (б) [3] и высоким (в) [3] содержанием водорода

циальному давлению водорода. На рис. 358 кривая 2 – 3 представляет трехфазное равновесие $Hf \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$, а кривая 1 – 4 – трехфазное равновесие $\delta \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \Gamma$. Первая кривая построена по экспериментальным данным работ [3, 4], а вторая – работы [3]. Координаты критической точки 4 приняты равными следующими: температура 380 °С, давление 10^5 Па. Критическая кривая 4 – 5 нанесена на диаграмму ориентировочно. Так как она представляет равновесие конденсированных фаз, то при обозначенных на диаграмме относительно невысоких давлениях она должна быть практически вертикальной.

Характерное изобарное сечение диаграммы состояния системы гафний – водород приведено на рис. 359. Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p – T -диаграмме кри-

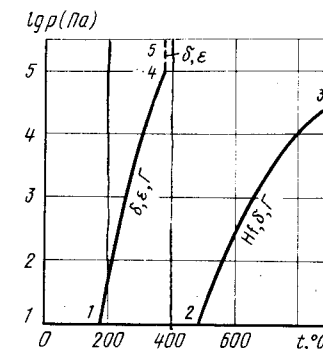
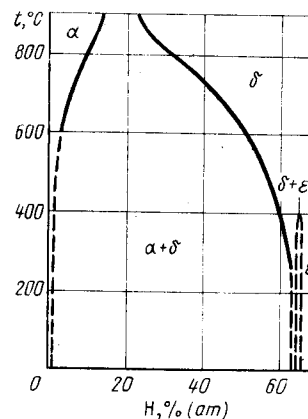


Рис. 357. Проекция линий максимальной растворимости системы Hf – H на плоскость температура – состав

Рис. 358. p – T -диаграмма состояния системы Hf – H

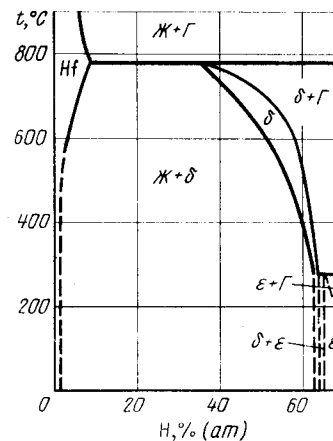


Рис. 359. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hf – H при давлении 10^4 Па

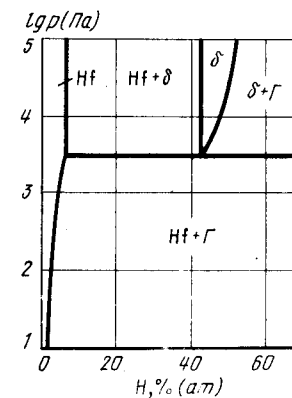


Рис. 360. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hf – H при температуре 700 °С

ВОДОРОД – ГОЛЬМИЙ

В системе Ho – H, помимо твердых растворов водорода в гольмии, установлено существование двух гидридов: дигидрида гольмия (условная формула HoH_2), имеющего г.ц.к. решетку типа флюорита ($a = 0,51165 \text{ нм}$), и тригидрида гольмия (условная формула HoH_3), имеющего г.п.у. решетку ($a = 0,3642 \text{ нм}$, $c = 0,6560 \text{ нм}$) [1].

Равновесные превращения в системе Ho – H наиболее полно характеризуют изотермы растворимости водорода (рис. 362) [2]. Точки перегиба на изотермах определяют границы одно- и двухфазных областей на проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 363).

вую 1 – 4 трехфазного равновесия $\delta \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \Gamma$ при температуре $\sim 280 \text{ }^\circ\text{C}$ и кривую 2 – 3 трехфазного равновесия $\text{Hf} \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$ при температуре $\sim 780 \text{ }^\circ\text{C}$. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 359 при температуре $\sim 780 \text{ }^\circ\text{C}$ δ -фаза, содержащая 34 % (ат.) H, разлагается на твердый раствор водорода в гафнии, содержащий $\sim 8 \text{ } \%$ (ат.) H и газ. Кривая растворимости водорода в гафнии при температуре $780 \text{ }^\circ\text{C}$ расположена так же, как и на рис. 357. При температуре выше $780 \text{ }^\circ\text{C}$ растворимость водорода в гафнии определяется точками пересечения изобары $p = 10^4 \text{ Па}$ с левыми ветвями изотерм рис. 356, б, а при температуре ниже $780 \text{ }^\circ\text{C}$ растворимость водорода в δ -фазе – точками пересечения изобары $p = 10^4 \text{ Па}$ с правыми ветвями изотерм рис. 356, б. При температуре $280 \text{ }^\circ\text{C}$ из δ -фазы [64 % (ат.) H] и водорода образуется ϵ -фаза, содержащая $\sim 65 \text{ } \%$ (ат.) H. Максимальная растворимость водорода в ϵ -фазе определяется пересечением изобары $p = 10^4 \text{ Па}$ с изотермами рис. 356, в. Так, например, при температуре $250 \text{ }^\circ\text{C}$ максимально насыщенный водородом при давлении 10^4 Па ϵ -фаза содержит $\sim 66 \text{ } \%$ (ат.) H.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hf – H при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ показано на рис. 360. Изотерма $t = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ пересекает на p – T -диаграмме только одну кривую трехфазного равновесия $\text{Hf} \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$ при давлении $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Это давление отмечено на рис. 360 горизонталью безвариантной реакции разложения δ -фазы на твердый раствор водорода в гафнии и газ. В условиях трехфазного равновесия твердый раствор содержит $\sim 5 \text{ } \%$ (ат.) H. С уменьшением давления растворимость водорода в твердом растворе уменьшается в соответствии с законом Сивертса. При давлении $3 \cdot 10^3 \text{ Па}$ δ -фаза содержит $\sim 43 \text{ } \%$ (ат.) H. Увеличение давления приводит к изменению максимальной растворимости водорода в δ -фазе. Кривая максимальной растворимости построена с использованием данных рис. 356, в.

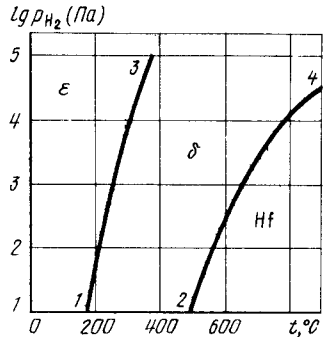


Рис. 361. p_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Hf – H ($p_{\text{общ}} \geq 10^6 \text{ Па}$)

На рис. 361 представлена p_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Hf – H. Твердый раствор водорода в гафнии существует ниже кривой 2 – 4. Левее кривой 1 – 3 существует ϵ -фаза, а правее δ -фаза. В критической точке 4 различие между ϵ - и δ -фазами исчезает и выше этой точки существует только один гидрид.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Espagno L., Azou P., Bastien P. // Compt. Rend. 1960. V. 250. P. 4352 – 4354.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем.; под ред. Б.В. Линчевского. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
3. Edwards R.K., Veleckis E. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 1657 – 1661.
4. Sidhu S.S., McGuire J.C. // J. Appl Phys. 1952. V. 23. P. 1257 – 1261.
5. Watanabe K. // J. Nucl. Mater. 1985. V. 136. P. 1 – 5.

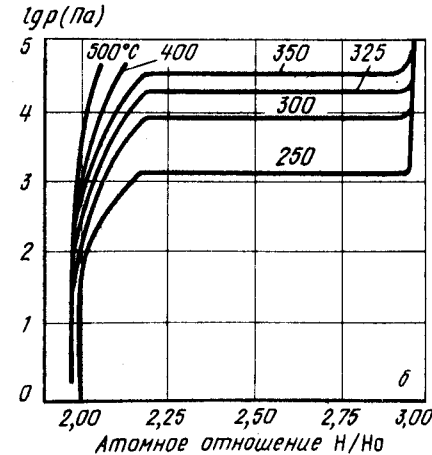
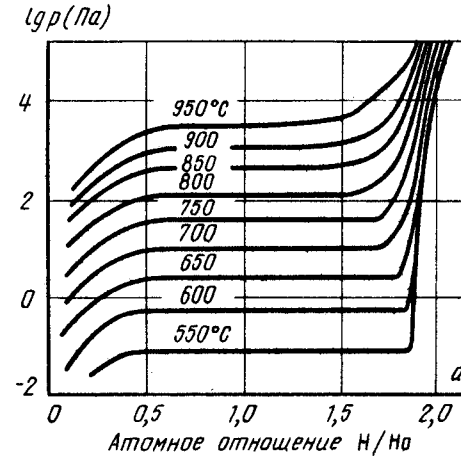


Рис. 362. Изотермы растворимости водорода в сплавах Ho – HoH_2 (а) и HoH_2 – HoH_3 (б) [2]

Таблица 38. Константы уравнения температурной зависимости $\lg p_{H_2} \text{ (Па)} = -A/T + B$ в равновесного давления водорода над сплавами Ho – N разного состава [2]

Состав сплавов	A	B
HoH _{0,1}	8840 ± 240	8,77 ± 0,24
HoH _{0,2}	9430 ± 150	9,84 ± 0,15
HoH _{0,3}	9830 ± 80	10,64 ± 0,08
HoH _{0,4}	10330 ± 120	11,43 ± 0,12
Ho + HoH ₂	11520 ± 50	12,78 ± 0,05
HoH ₂ + HoH ₃	4080 ± 50	11,24 ± 0,09

Поведение твердых растворов водорода в гольмии подчиняется закону Сиверса. Значения констант температурной зависимости давления водорода над твердыми растворами и над смесями Ho + HoH₂ и HoH₂ – HoH₃ представлены в табл. 38.

Диаграмму равновесного давления пара над гольмием и равновесного давления диссоциации ди- и тригидрида гольмия (рис. 364) можно интерпретировать как участок p – T -диаграммы этой системы. В этом случае кривая 2 – 3 представляет равновесие Ho \rightleftharpoons Γ , кривые 1 – 4 и 5 – 6 трехфазные равновесия Ho \rightleftharpoons HoH₂ \rightleftharpoons Γ и HoH₂ \rightleftharpoons HoH₃ \rightleftharpoons Γ . Так как давление паров гольмия на 1 – 2 порядка меньше равновесного давления водорода при диссоциации HoH₂ и на много порядков ниже, чем над HoH₃, то парциальное давление водорода в трехфазных равновесиях принято равным общему.

В работе [3] на основании анализа диаграммы состояния всех систем водород – редкоземельный металл сделано предположение о наличии в системе водород – голь-

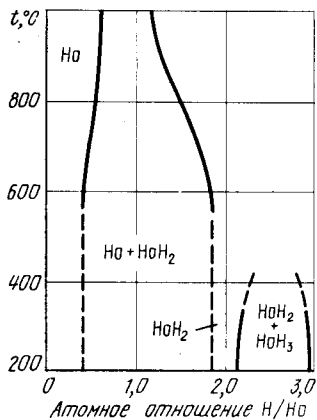


Рис. 363. Проекция линий максимальной растворимости системы Ho – N на плоскость температура – состав

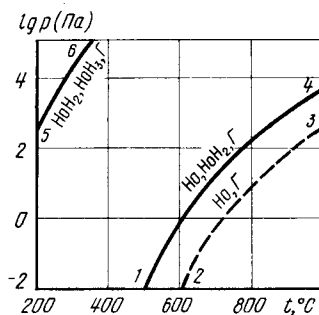


Рис. 364. p – T -диаграмма состояния системы Ho – N

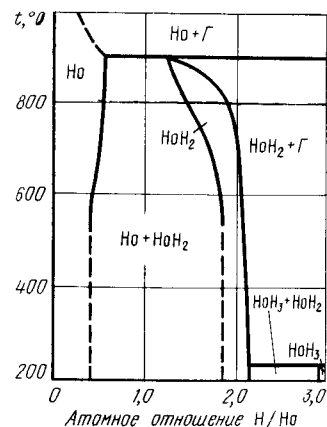


Рис. 365. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Ho – N при давлении 10^3 Па

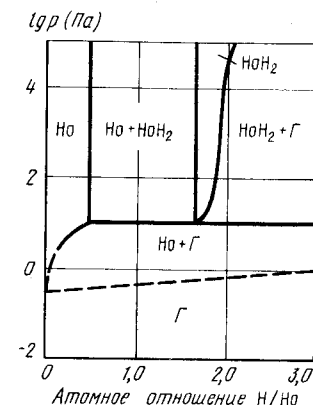


Рис. 366. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ho – N при температуре 700 °C

мий эвтектоидного превращения α -Ho \rightleftharpoons β -Ho \rightleftharpoons HoH₂. Однако экспериментально такое превращение зафиксировано не было, вероятно, вследствие его высокой температуры (температура α \rightleftharpoons β -превращения чистого гольмия 1428 ± 4 °C) и высокого равновесного давления водорода.

Характерное изобарное сечение диаграммы состояния системы Ho – N показано на рис. 365 (давление 10^3 Па). Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p – T -диаграмме рис. 364 кривую 1 – 4 трехфазного равновесия Ho \rightleftharpoons HoH₂ \rightleftharpoons Γ при температуре 900 °C и кривую 5 – 6 трехфазного равновесия HoH₂ \rightleftharpoons HoH₃ \rightleftharpoons Γ при температуре 230 °C. При этих температурах на изобарном сечении нанесены две горизонтали безвариантных равновесий. Участвующие в равновесии Ho \rightleftharpoons HoH₂ \rightleftharpoons Γ твердые фазы имеют состав HoH_{0,58} и HoH_{1,30}. При более низких температурах растворимость водорода в гольмии определяется точками перегиба левых ветвей изотерм рис. 362, а в HoH₂ – точками пересечения изобары $p = 10^3$ Па с правыми ветвями этих изотерм.

В равновесии HoH₃ \rightleftharpoons HoH₂ \rightleftharpoons Γ составы гидридов определяются формулами HoH_{2,15} и HoH_{2,95}.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ho – N при температуре 700 °C показано на рис. 366. Изотерма $t = 700$ °C пересекает на p – T -диаграмме только одну кривую 1 – 4 трехфазного равновесия Ho \rightleftharpoons HoH₂ \rightleftharpoons Γ при давлении 10 Па. Этому давлению на диаграмме рис. 366 соответствует горизонталь безвариантного равновесия. В условиях трехфазного равновесия твердый раствор водорода в гольмии имеет состав HoH_{0,46}, а дигидрид HoH_{1,70}. По мере снижения давления растворимость водорода в гольмии определяется левой ветвью изотермы $t = 700$ °C рис. 362, а в дигидриде гольмия – правой ветвью этой изотермы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Pebler A., Wallace W.E.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 148 – 151.
2. *Perkuns F.C., Lundin C.E.* // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 11. P. 21 – 26.
3. *Toguchi K., Tada M., Huang Y.C.* // J. Less-Common Metals. 1982. V. 88. P. 469 – 478.

ВОДОРОД – ЛАНТАН

Кроме твердых растворов водорода, в α -, β - и γ -фазах, существует дигидрид лантана (условная формула LaH_2), имеющий г.ц.к. решетку типа флюорита. Параметр решетки дигирида лантана зависит от содержания водорода и колеблется в пределах $a = 0,560 \pm 0,567$ нм [1].

Изотермы растворимости водорода в системе водород – лантан при давлении $10^{-1} - 10^3$ Па и $5 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6$ Па показаны на рис. 367, а и б [2, 3]. Горизонтальные участки изотерм рис. 367, а соответствуют области существования твердого раствора водорода в β -лантане и дигирида лантана, а точки перегиба изотерм указывают границы этой области. Равновесное давление водорода над двухфазными сплавами ($\beta\text{-La} + \text{LaH}_2$) в области температур 500 – 750 °С описывается уравнением [4]

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = -11200/T + 13,40.$$

При растворении водорода в лантане снижается температура его аллотропических превращений. Температура $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения снижается вплоть до температуры эвтектоидного распада: 293 ± 4 °С [2], а температура $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -превращения – до температуры эвтектоидного распада 760 ± 4 °С [2]. Для этих двух температур близкие, но несколько более высокие значения были определены и в работе [5].

Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе водород – лантан показана на рис. 368 [6].

В работе [2] и более ранних работах трехфазное равновесие при температуре

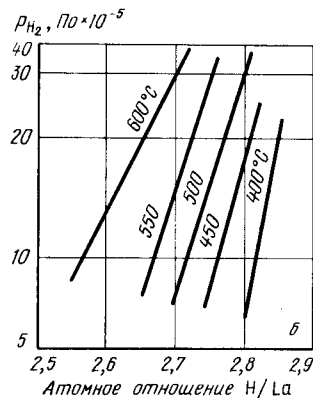
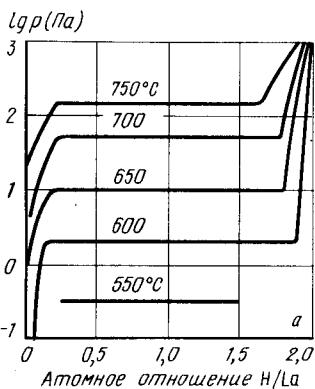


Рис. 367. Изотермы растворимости водорода в системе La – H при давлениях $10^{-1} - 10^3$ Па (а) [2] и $5 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6$ Па (б) [3]

760 °С принято за монотектоидное исходя из того, что при высоких температурах $\gamma\text{-La}$ и LaH_2 образуют непрерывные ряды твердых растворов. Была даже указана критическая температура распада этих растворов: 870 °С по данным [2] и ~ 990 °С по данным [5]. Однако в более поздней работе [6] полной смешиваемости $\gamma\text{-La}$ и LaH_2 не было обнаружено вплоть до температуры 1150 °С. Более того, сделано предположение, что при температуре $1150 \text{ °С} < t < 1250 \text{ °С}$ должно иметь место перитектическое превращение $\text{Ж} \rightleftharpoons \gamma\text{-La} \rightleftharpoons \text{LaH}_2$, которая и нанесена пунктиром на рис. 368.

На рис. 369 представлена $p - T$ -диаграмма состояния системы La – H, построенная в основном по экспериментальным данным [2, 6]. На этой диаграмме вертикальные линии 2 – 10, 5 – 12 и 6 – 13 представляют аллотропические превращения и плавление чистого лантана. Линия 1 – 9 соответствует равновесию трех конденсированных фаз: $\alpha\text{-La} \rightleftharpoons \beta\text{-La} \rightleftharpoons \text{LaH}_2$.

Точка 8 (температура 760 °С, давление $\sim 2 \cdot 10^2$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия: $\beta\text{-La} \rightleftharpoons \gamma\text{-La} \rightleftharpoons \text{LaH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 8 – 11 равновесия конденсированных фаз $\beta\text{-La} \rightleftharpoons \gamma\text{-La} \rightleftharpoons \text{LaH}_2$ вертикальна. Кривая 8 – 3 равновесия $\beta\text{-La} \rightleftharpoons \text{LaH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ в интервале температур 550 – 750 °С нанесена по экспериментальным данным [2]. Нанесенная ориентировочно кривая 8 – 4 равновесия $\beta\text{-La} \rightleftharpoons \gamma\text{-La} \rightleftharpoons \Gamma$ заканчивается при низком давлении в точке $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -превращения чистого лантана. Кривая 8 – 14 равновесия $\gamma\text{-La} \rightleftharpoons \text{LaH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ до температуры 1110 °С построена по экспериментальным данным [6]. При температуре 1110 °С это равновесие имеет место при давлении $6 \cdot 10^5$ Па.

В точке 14 (температура ~ 1200 °С, давление $\sim 10^6$ Па) в равновесии должны находиться четыре фазы: $\gamma\text{-La} \rightleftharpoons \text{LaH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Все выходящие из этой точки кривые нанесены ориентировочно. Это кривые 14 – 16 ($\gamma\text{-La} \rightleftharpoons \text{LaH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$), 14 – 15 ($\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LaH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 14 – 7 ($\gamma\text{-La} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая заканчивается в точке плавления чистого лантана.

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы La – H показаны на рис. 370.

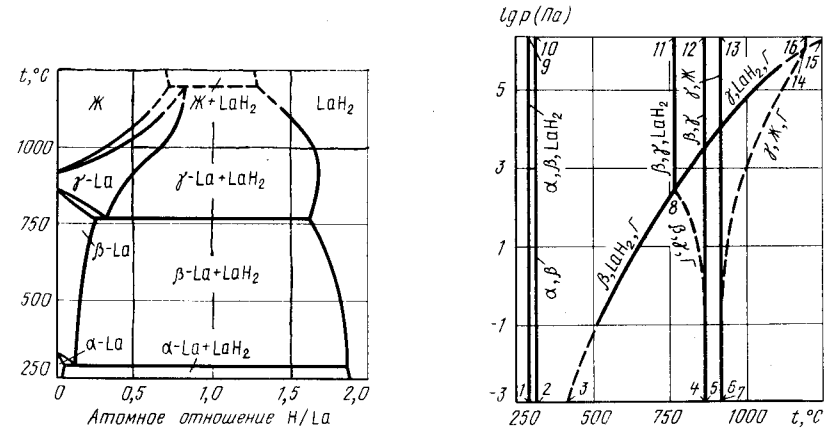


Рис. 368. Проекция линий максимальной растворимости системы La – H на плоскость температура – состав [6]

Рис. 369. $p - T$ -диаграмма состояния системы La – H

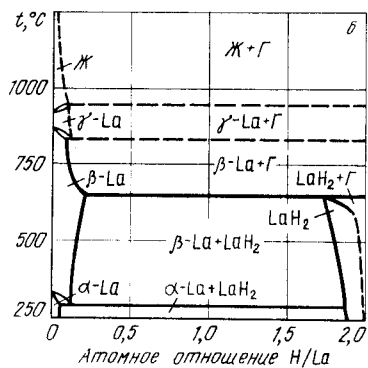
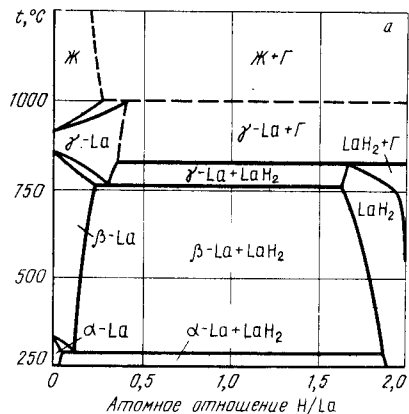


Рис. 370. Изобарные сечения диаграммы состояния системы La - H при давлении 10^3 Па (а) и 10 Па (б)

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 1 - 9, 8 - 11, 8 - 16 и 7 - 14. Поэтому на изобарном сечении рис. 370, а четыре горизонтали безвариантных реакций. Эвтектоидные равновесия (точки пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривыми 1 - 9 и 8 - 11 на p - T -диаграмме) остались неизменными по отношению к рис. 368, так как обозначают равновесия только конденсированных фаз. При температуре 825 °С (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 8 - 14 на p - T -диаграмме) LaH_2 разлагается на твердый раствор водорода в γ -La и газ. Предельная растворимость водорода в LaH_2 при более низких температурах определяется точками пересечения изобары $p = 10^3$ Па с правыми ветвями изотерм рис. 367, а. При температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 8 - 14 на p - T -диаграмме, твердый раствор водорода в γ -La разлагается на жидкость и газ.

Изобара $p = 10$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий: 1 - 9, 3 - 8, 4 - 8 и 7 - 14. Точкам пересечения соответствуют горизонтали безвариантных реакций на рис. 370, б. Эвтектоидная реакция $\alpha\text{-La} \rightleftharpoons \beta\text{-La} \rightleftharpoons \text{LaH}_2$ осталась без изменения. При температуре 650 °С (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 3 - 8 на p - T -диаграмме) LaH_2 разлагается на твердый раствор водорода в β -La и газ. Растворимость водорода в LaH_2 при более низких и в β -La при более высоких температурах определяется точками пересечения изобары $p = 10$ Па с изотермами рис. 367, а. При температурах, соответствующих точкам пересечения изобары $p = 10$ Па с кривыми 4 - 8 и 7 - 14, на диаграмме рис. 370, б, газ и γ -La находятся в равновесии с β -La и жидкостью.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы La - H при температуре 650 °С представлено на рис. 371. Изотерма $t = 650$ °С пересекает на p - T -диаграмме только одну кривую 3 - 8 трехфазного равновесия $\beta\text{-La} \rightleftharpoons \text{LaH}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$. Точке пересечения (давление 10 Па) на рис. 371 соответствует горизонталь распада LaH_2 на твердый раствор водорода в β -La и газ. Кривая растворимости водорода в β -La представляет нижнюю, а в LaH_2 - верхнюю часть изотермы $t = 650$ °С рис. 367, а.

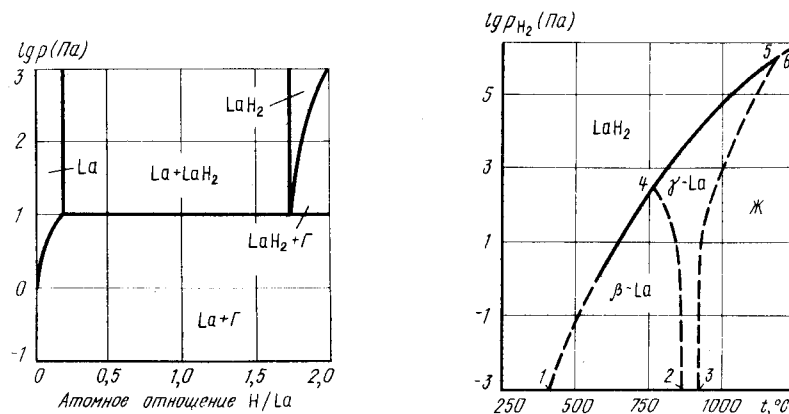


Рис. 371. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы La - H при температуре 650 °С

Рис. 372. p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы La - H при $p_{\text{общ}} \geq 10^3$ Па

Участок p_{H_2} - T -диаграммы состояния системы La - H показан на рис. 372. Левее и выше кривых 1 - 4, 4 - 6 и 5 - 6 находится область существования LaH_2 , правее кривых 3 - 5 и 5 - 6 - область существования жидких растворов. Твердые растворы водорода в β -La заключены между кривыми 1 - 4 и 2 - 4, а в γ -La - между кривыми 2 - 4, 4 - 5 и 5 - 3.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. Metal Hydrides. - New York: Academic Press, 1968. - 486 p.
2. Toguchi K., Tada M., Huang Y.C. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 88. P. 469 - 478.
3. Hardcastle K.I., Warf J.C. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 1736 - 1740.
4. Uchida H., Huang Y.C., Tada M., Fujita K. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1979. Bd. 114. S. 51 - 58.
5. Peterson D.T., Straatmann J.A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 2980 - 2986.
6. Bischof R., Tellefsen M., Kaldis E. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 110. P. 99 - 106.

ВОДОРОД - ЛИТИЙ

Литий образует один гидрид: LiH , который имеет г.ц.к. решетку типа NaCl с параметром $a = 0,40834$ нм. Растворимость водорода в твердом литии не исследована, но предполагается, что она очень мала. Литий образует с гидридом лития эвтектику при температуре, лишь немного уступающей температуре плавления чистого лития (180 °С).

Растворимость водорода в жидком литии исследована в области температур 250 – 500 °С методом электросопротивления [2] и в области температур 624 – 685 °С термическим анализом [3]. Предельная растворимость водорода в жидком литии при этих температурах равна:

$$\lg x_{\text{H}, \text{max}} = 1,523 - 2308/T \quad (250 - 500 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

где x_{H} – мольная доля гидрида лития;

$$\lg c_{\text{H}, \text{max}} [\% \text{ (ат.)}] = 5,2 - 3710/T \quad (624 - 685 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

В пределах соответствия закону Сиверта справедливо соотношение [3, 4]

$$\lg c_{\text{H}} [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 3,66 + 3100/T \quad (600 - 900 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

При температуре 685 °С в системе Li – H имеет место монотектическая реакция. При этой температуре в равновесии находятся три фазы: жидкий раствор на основе лития, содержащий около 30 % (мол.) LiH, жидкий раствор на основе гидрида лития и твердый раствор на основе гидрида лития.

Фазовые равновесия в системе Li – H иллюстрируются диаграммой рис. 373 [3, 5], которая может быть интерпретирована как проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав.

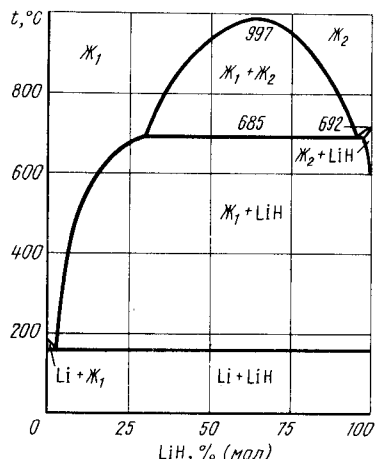


Рис. 373. Проекция линий максимальной растворимости системы Li – H на плоскость температура – состав [3, 5]

Изотермы и изобары растворимости водорода в системе Li – LiH представлены на рис. 374 [5]. Точки перегиба на этих изотермах соответствуют границам области расслоения жидкости. Критическая температура, полученная расчетом в работе [6], принята равной 997 °С.

Расплав на основе гидрида лития при монотектической температуре растворяет всего около 2 % (ат.) Li. Максимальное количество лития, растворяющегося при этой температуре в твердом гидриде лития, еще существенно меньше. Однако оно все же достаточно для того, чтобы различать увеличение равновесного давления водорода при переходе от нижней границы области гомогенности гидрида лития к верхней. Как и в гидридах других щелочных металлов, сверхстехиометрического состава водород в гидриде лития практически не растворяется.

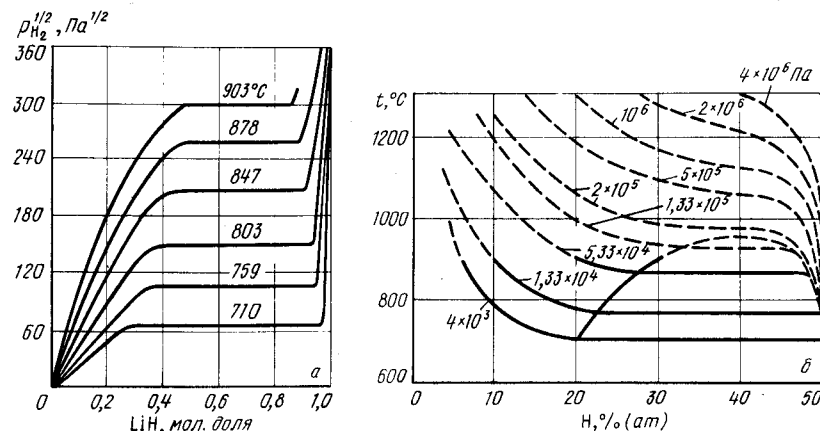


Рис. 374. Изотермы (а) и изобары (б) растворимости водорода в системе Li – LiH [5]

Температура плавления LiH являлась предметом многочисленных исследований, обзор которых дан в работе [7]. Небольшие примеси лития, оксида лития, других элементов приводят к снижению температуры плавления LiH. Наиболее достоверными ($692 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$) являются данные, полученные экстраполяцией на 100 % LiH [3].

Равновесная газовая фаза над гидридом лития состоит из H_2 , LiH, Li и Li_2 . Экспериментально состав газовой фазы не исследован, однако оценочные расчеты [7] показывают, что парциальные давления всех компонентов, кроме молекул водорода, настолько малы, что ими можно пренебречь, и общее давление газа считать равным парциальному давлению водорода. Над остальными сплавами в литии, хорошо согласующиеся друг с другом экспериментальные данные представлены на рис. 375.

Обзор данных 12 работ по равновесному давлению водорода при диссоциации гидрида лития [7] показывает существенные расхождения между значениями разных авторов. Это расхождение обусловлено не только различием методик и точностью экспериментов, но и влиянием состава гидрида на равновесное давление водорода. Для нижнего предела области гомогенности, т.е. для давления диссоциации гидрида лития, находящегося в равновесии с раствором водорода в литии, хорошо согласующиеся друг с другом экспериментальные данные представлены на рис. 375.

Для равновесного давления водорода над гидридом лития в двух температурных областях найдено [7]:

$$\lg p_{\text{H}_2} \text{ (Па)} = -10100/T + 14,02 \quad (500 - 685 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{\text{H}_2} \text{ (Па)} = -8200/T + 12,03 \quad (685 - 1000 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Зависимость равновесного давления водорода от температуры над двухфазной областью расслоения жидкости выражается уравнением [6]

$$\lg p_{\text{H}_2} \text{ (Па)} = 12,05 - 8224/T \quad (600 - 900 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

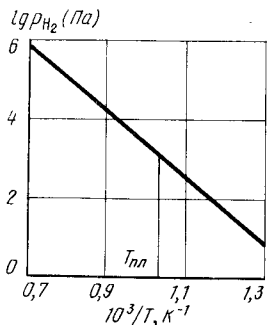


Рис. 375. Зависимость от температуры равновесного давления водорода при диссоциации гидрида лития [7]

Рис. 376. p – T -диаграмма состояния системы Li – H

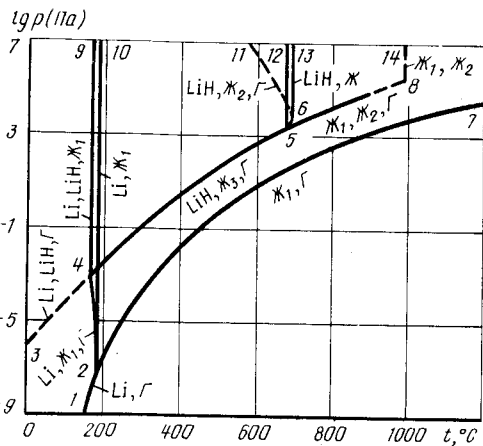
Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить p – T -диаграмму состояния системы Li – H (рис. 376). На этой диаграмме кривые 1 – 2 и 2 – 7 соответствуют давлению равновесного пара над твердым и жидким литием [8], кривая 2 – 10 – плавлению лития.

В точке 4 в равновесии находятся четыре фазы: Li, LiH, Ж и Г. Положение этой точки определяется пересечением прямой 4 – 9 равновесия трех конденсированных фаз: Li \rightleftharpoons LiH \rightleftharpoons Ж₁ и хорошо экспериментально изученной кривой 4 – 5 трехфазного равновесия LiH \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г. В сторону низких температур и давлений из точки 4 выходит кривая 4 – 3 трехфазного равновесия Li \rightleftharpoons LiH \rightleftharpoons Г. Точки 4 и 2 соединены кривой трехфазного равновесия Li \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г.

Точка 5 (температура 685 °С, давление $\sim 3 \cdot 10^3$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия LiH \rightleftharpoons Ж₁ \rightleftharpoons Ж₂ \rightleftharpoons Г. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кроме уже упомянутой кривой 5 – 4, это кривая 5 – 8 равновесия Ж₁ \rightleftharpoons Ж₂ \rightleftharpoons Г, построенная с учетом данных рис. 374; кривая 5 – 6 равновесия Ж₂ \rightleftharpoons LiH \rightleftharpoons Г и практически вертикальная кривая 5 – 12 равновесия конденсированных фаз LiH \rightleftharpoons Ж₁ \rightleftharpoons Ж₂. Кривая расщепления 5 – 8 заканчивается в точке 8 (температура 997 °С, давление $\sim 3 \cdot 10^5$ Па), из которой выходит критическая кривая 8 – 14. Хотя положение кривой нанесено ориентировочно, в указанных на рис. 376 пределах давления она должна быть практически вертикальной, так как обозначает равновесие конденсированных фаз.

Точка 6 обозначает равновесие LiH \rightleftharpoons Ж₂ \rightleftharpoons Г с участием конгруэнтно плавящегося гидрида лития. Из этой точки выходят кривая 6 – 13 плавления гидрида лития и кривая 5 – 6 трехфазного равновесия LiH \rightleftharpoons Ж₂ \rightleftharpoons Г. В последнем равновесии принимает участие гидрид лития, насыщенный литием. Насыщенный водородом гидрид лития принимает участие в другом трехфазном равновесии: LiH \rightleftharpoons Ж₂ \rightleftharpoons Г, положение которого ориентировочно обозначено кривой 6 – 11.

В случае конгруэнтного испарения твердого и жидкого гидрида лития из точки 6



должны выходить одновариантные кривые LiH_{ТВ} \rightleftharpoons Г и LiH_Ж \rightleftharpoons Г. Однако надежных экспериментальных данных о конгруэнтном испарении гидрида лития нет и поэтому соответствующие кривые на рис. 376 не нанесены.

Изобарные сечения диаграммы состояния системы Li – H представлены на рис. 377.

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p – T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 4 – 9, 5 – 12, 5 – 8 и 6 – 11. Если ось концентрации на изобарном сечении ограничить соединением LiH, то последнее трехфазное равновесие на такой диаграмме будет отсутствовать, так как в нем участвуют фазы, содержащие водорода больше, чем LiH. Таким образом, на изобарном сечении рис. 377, а три горизонтали безвариантных равновесий. При температуре чуть ниже температуры плавления лития (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 4 – 9 на p – T -диаграмме) находится эвтектическая горизонталь равновесия Li \rightleftharpoons Ж₁ \rightleftharpoons LiH, а при температуре 685 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 5 – 12 на p – T -диаграмме) – монотектическая горизонталь равновесия Ж₁ \rightleftharpoons Ж₂ \rightleftharpoons Г. Участвующие в этих равновесиях конденсированные фазы имеют такой же состав, а прилегающие к ним участки – такое же строение, как и на диаграмме рис. 373, так как в этих условиях равновесное давление водорода меньше общего давления.

При температуре 750 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 5 – 8 на p – T -диаграмме) на изобарном сечении рис. 377, а жидкость на основе гидрида лития разлагается на жидкость на основе лития [содержащую ~ 30 % (мол.) LiH] и газ. Растворимость гидрида лития в этой жидкости при более высоких температурах определяется точками пересечения изобары $p = 10^4$ Па с левыми ветвями изотерм рис. 374.

Изобара $p = 10$ Па пересекает на p – T -диаграмме две кривые трехфазных равновесий: 4 – 9 и 4 – 5. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 377, б две горизонтали безвариантных реакций. Эвтектическое разложение жидкости на твердый литий и гидрид лития протекает в тех же условиях, что и на рис. 373 и 377, а. При температуре ~ 430 °С (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 4 – 5 на p – T -диаграмме) гидрид лития разлагается на жидкий раствор на основе лития и

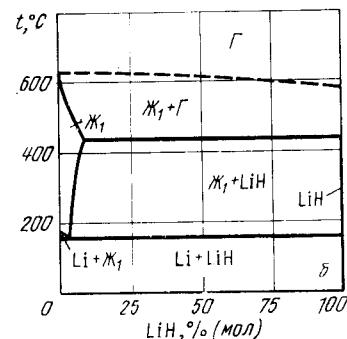
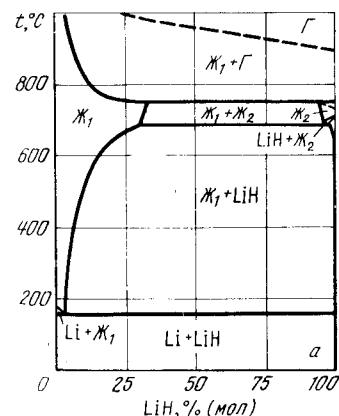


Рис. 377. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Li – H при давлении 10^4 Па (а) и 10 Па (б)

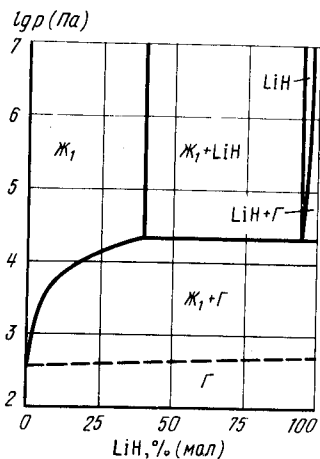


Рис. 378. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Li – H при температуре 800 °С

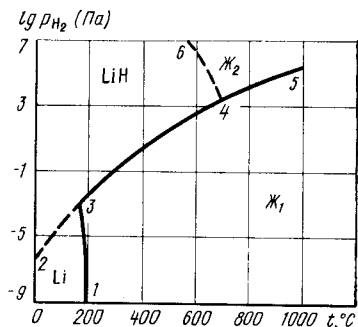


Рис. 379. $p_{H_2} - T$ -диаграмма состояния системы Li – H ($p_{общ} \geq 10^7$ Па)

газ. В условиях трехфазного равновесия жидкий раствор содержит ~ 8 % (мол.) LiH. При более высоких температурах растворимость LiH в жидкости определяется точками пересечения изобары $p = 10$ Па с левыми ветвями изотерм рис. 374.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Li – H при температуре 800 °С показано на рис. 378. Изотерма $t = 800$ °С пересекает на $p - T$ -диаграмме только одну кривую 5 – 8 трехфазного равновесия $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$ при давлении $2 \cdot 10^4$ Па. При этом давлении на изотермическом сечении рис. 378 гидрид лития разлагается на жидкий раствор на основе лития, содержащий 40 % (мол.) LiH и газ. Пределы области гомогенности гидрида лития при более высоком давлении и жидкого раствора при более низком давлении представляют собой правую и левую ветви изотермы $t = 800$ °С соответственно (см. рис. 374).

На рис. 379 показана $p_{H_2} - T$ -диаграмма состояния системы Li – H. Область существования твердого лития заключена между кривыми 2 – 3 и 3 – 1, область существования гидрида лития – между кривыми 2 – 3, 3 – 4 и 4 – 6. Жидкий раствор на основе лития находится ниже кривых 3 – 4 и 4 – 5, а жидкий раствор на основе гидрида лития – выше кривой 4 – 5. Правее точки 5 различие между растворами исчезает.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1975. – 128 с.
2. Adams P.F., Dawn M.G., Hubberstey P., Pulham R.J. // J. Less-Common Metals. 1975. V. 40. P. 325 – 329.
3. Messer C.E., Damon E.B. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 220 – 228.
4. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем.; под ред. Б.В. Линчевского. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.

5. Черкасов П.А., Панкратьева Л.Н. // Журн. неорг. хим. 1980. Т. 54. С. 2778 – 2730.
6. Heumann F.K., Salmon O.N. // U. S. At. Energy Comm. KAPL. 1956. V. 1667. P. 54 – 60.
7. Штильрайн Э.Э., Якимович К.А. Гидрид лития. – М.: Изд-во стандартов, 1972. № 10. – 158 с.
8. Doublos T.B., Dever J.L., Holand W.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 2144 – 2147.
9. Oertel M., Weirich W., Kügler B., Lücke L., Pietsch M., Winkelmann U. // Int. J. Hydrogen Energy. 1987. V. 12. P. 211 – 217.

ВОДОРОД – ЛЮТЕЦИЙ

Лютеций образует с водородом дигидрид (условная формула LuH_2), имеющий г.д.к. решетку типа флюорита, и тригидрид (условная формула LuH_3), имеющий г.п.у. решетку. Параметры решеток гидридов лютеция зависят от содержания водорода [1].

Изотермы растворимости водорода в лютеции приведены на рис. 380 [2, 3], а изоконцентраты в области твердого раствора водорода в лютеции – на рис. 381 [4]. В относительно разбавленных растворах ($H/Lu < 0,5$) данные всех трех работ удовлетворительно согласуются друг с другом. Принципиальное отличие вида изотерм рис. 380, а и б заключается в том, что на рис. 380, а при температурах выше ~ 830 °С на изотермах нет площадок двухфазного равновесия, а на изотермах рис. 380, б такие площадки есть даже при температуре 950 °С. Другими словами, в работе [2] обнаружена полная смешиваемость твердых растворов водорода в лютеции с LuH_2 , а в работе [3] такая смешиваемость не обнаружена. Принимая во внимание последние работы [5, 6] по гидридам редкоземельных металлов, предпочтение, вероятно, следует отдать работе [3]. С учетом этого обстоятельства на рис. 382 предложена обобщенная [1 – 4] проекция линий максимальной растворимости системы Lu – H на плоскость температура – состав.

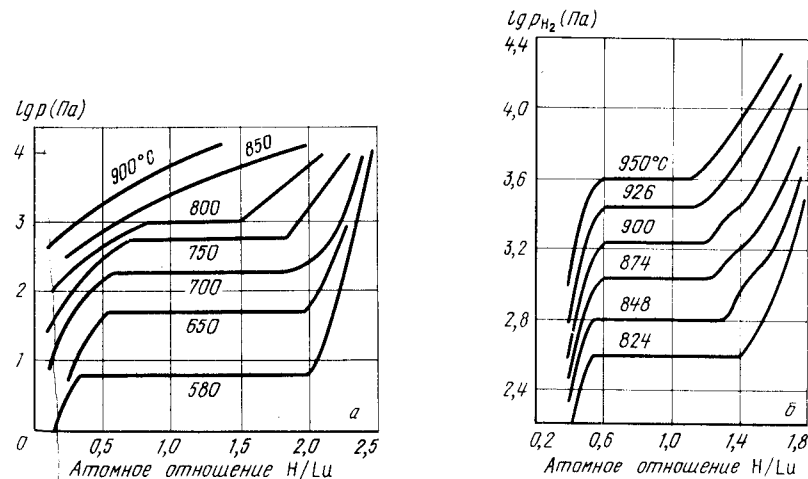


Рис. 380. Изотермы растворимости водорода в системе Lu – H по данным [2] (а) и [3] (б)

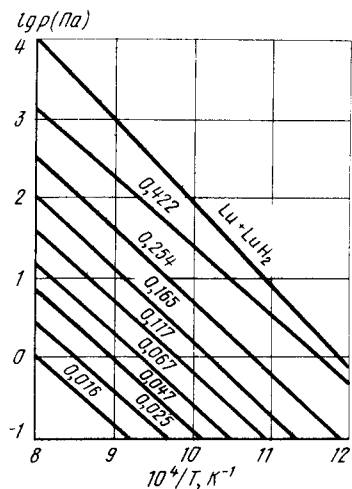


Рис. 381. Изоконцентраты растворимости водорода в лутеции [4]

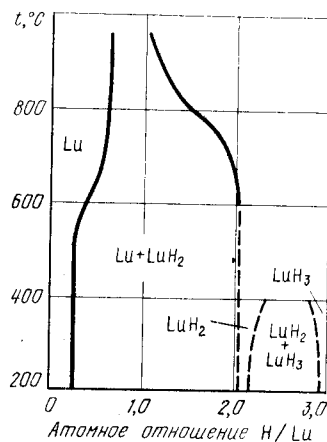


Рис. 382. Проекция линий максимальной растворимости системы Lu - H на плоскость температура - состав [1 - 4]

Усредненная по данным различных работ температурная зависимость равновесного давления водорода над двухфазными сплавами (Lu + LuH₂) в области температур 600 - 950 °С имеет вид [3]

$$\lg p_{H_2} \text{ (Па)} = -10683/T + 12,30.$$

Эта зависимость, графически изображенная на рис. 383 линией трехфазного равновесия $Lu \rightleftharpoons LuH_2 \rightleftharpoons \Gamma$, представляет участок $p - T$ -диаграммы состояния системы Lu - H.

Кривая трехфазного равновесия $LuH_2 \rightleftharpoons LuH_3 \rightleftharpoons \Gamma$ расположена, вероятно, при более низких температурах и более высоких давлениях, чем это показано на рис. 383.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Lu - H при давлении 10² Па показано на рис. 384. Изобара $p = 10^2$ Па пересекает кривую рис. 383 при температуре 670 °С. При этой температуре в равновесии находятся газ, твердый раствор водорода в лутеции и LuH₂. Твердый раствор имеет состав LuH_{0,5} [2, 4], а дигидрид LuH_{1,95} [2]. При более высоких температурах растворимость водорода в лутеции определяется точками пересечения изобары $p = 10^2$ Па с изотермами рис. 380, а или изоконцентратами рис. 381, при более низких температурах - точками перегиба на левых частях изотерм рис. 380, а.

Нижний предел области гомогенности гидрида LuH₂ задан точками перегиба на правых ветвях изотерм рис. 380, а, а верхний предел представляет собой геометрическое место точек пересечения изобары $p = 10^2$ Па с правыми ветвями изотерм рис. 380, а.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Lu - H при температуре 700 °С показано на рис. 385. Изотерма $t = 700$ °С пересекает кривую рис. 383

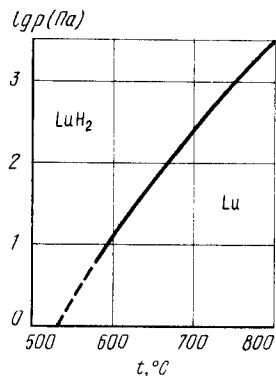


Рис. 383. Зависимость равновесного давления водорода от температуры над двухфазными сплавами Lu + LuH₂

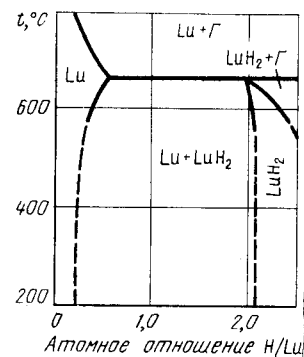


Рис. 384. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Lu - H при давлении 10² Па

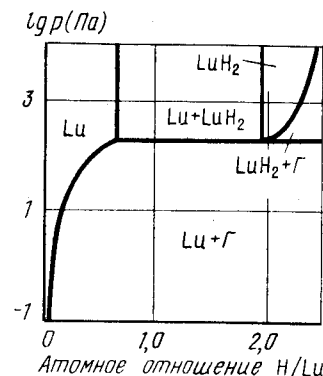


Рис. 385. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Lu - H при температуре 700 °С

при давлении $2 \cdot 10^2$ Па. При этом давлении на рис. 385 расположена горизонталь трехфазного равновесия $Lu \rightleftharpoons LuH_2 \rightleftharpoons \Gamma$. В условиях трехфазного равновесия твердый раствор водорода в лутеции имеет состав LuH_{0,6}, а дигидрид LuH_{1,9}. Растворимость водорода в лутеции при более низких давлениях определяется левой ветвью изотермы 700 °С рис. 380, а, а растворимость водорода в LuH₂ при более высоких давлениях - правой ветвью этой же изотермы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем.; под ред. В.В. Линчевского. – М.: Металлургия, 1980. – 112 с.
2. Toguchi K., Tada M., Huang Y.C. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 88. P. 469 – 478.
3. Subramanian P.R., Smith J.F. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 87. P. 205 – 213.
4. McQuillan A.D. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 49. P. 431 – 438.
5. Tellefsen M., Kaldis E., Jilek E. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 110. P. 107 – 117.
6. Bischof R., Tellefsen M., Kaldis E. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 110. P. 99 – 106.

ВОДОРОД – МАГНИЙ

Водород растворяется в твердом и жидком магнии и образует с ним дигидрид MgH_2 .

Растворимость водорода в твердом и жидком магнии, измеренная при давлениях до 10^8 Па и температурах до 1000 °С, существенно различна [1–6]. Наиболее точными представляются данные работы [6]:

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 2,45 - 1,10 \cdot 10^3/T \quad (200 - 650 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 1,95 - 1,36 \cdot 10^3/T \quad (650 - 750 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Предельная растворимость водорода в твердом магнии при температурах $440 - 560$ °С приведена в табл. 39 [2], а изотермы – на рис. 386 [9, 10].

Таблица 39. Предельная растворимость водорода в твердом магнии [2]

Температура, °С	Равновесное давление водорода, 10^5 Па	Содержание водорода в насыщенном растворе, % (ат.)	Температура, °С	Равновесное давление водорода, 10^5 Па	Содержание водорода в насыщенном растворе, % (ат.)
440	38	2,0	510	117	3,4
470	64	3,1	560	233	9,3
505	107	2,6			

По данным этой же работы [2], равновесное давление разложения дигидрида магния составляет:

Температура, °С..	314	250	400	450	500	550	576
Давление водорода, Па · 10^{-5}	2,3	5,8	17,5	45	103	205	281

Аналитически зависимость от температуры равновесного давления водорода при разложении дигидрида магния может быть выражена уравнением

$$\lg p_{H_2} \text{ (Па)} = 12,12 - 3888/T,$$

или более точно [7]:

$$\lg p_{H_2} \text{ (Па)} = -4,090 \cdot 10^3/T - 2,441 \lg T + 4,524 \cdot 10^{-3} T - 2,277 \cdot 10^{-6} T^2 + 17,218.$$

Во всей исследованной области температур и давлений водорода дигидрид магния имел практически постоянный состав: $MgH_{1,99 \pm 0,01}$.

Участок $p - T$ -диаграммы состояния системы $Mg - H$ показан на рис. 387. Кривые 1 – 2 и 2 – 3 представляют равновесное давление паров над твердым и жидким магнием, а кривая 2 – 7 – плавление магния. Указанные на рис. 387 давления уже достаточно высоки для того, чтобы сказаться на изменении температуры плавления чистого магния. Поэтому линия 2 – 7 не строго вертикальна, а имеет примерно постоянный наклон в сторону высоких температур: $dT/dp = 7 \cdot 10^{-8}$ град/Па [8].

В точке 5 имеет место четырехфазное равновесие $Mg \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons MgH_2 \rightleftharpoons Г$. Точку 2 и точку 5 соединяет кривая трехфазного равновесия $MgH_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, которая построена с учетом экспериментальных данных [1]. В частности, при давлении водорода 10^8 Па температура плавления магния снижается примерно на 7 град. Кривая 4 – 5 трехфазного равновесия $MgH_2 \rightleftharpoons Mg \rightleftharpoons Г$ при температурах $360 - 570$ °С построена по экспериментальным данным [2]. В работе [1] при температуре 580 °С получено несколько более высокое давление разложения $MgH_2 \sim 10^8$ Па. Усреднение имеющихся данных позволяет полагать, что точка 5 лежит в области $p_{H_2} \sim 10^8$ Па и ~ 640 °С.

Из точки 5 выходят также кривые 5 – 6 и 5 – 8 трехфазных равновесий: $MgH_2 \rightleftharpoons Mg \rightleftharpoons Ж$ и $MgH_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, нанесенные на $p - T$ -диаграмму ориентировочно.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы $Mg - H$ при давлении $5 \cdot 10^6$ Па показано на рис. 388, а. Изобара $p = 5 \cdot 10^6$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме кривую 4 – 5 при температуре 450 °С и кривую 2 – 3 при температуре 645 °С. На изобарном сечении при температуре 450 °С дигидрид магния разлагается на магний и газ. В соответствии с приведенными выше уравнениями растворимость водорода в магнии в этих условиях менее 1% (ат.).

При температуре 645 °С на изобарном сечении нанесена горизонталь безвариантной реакции $Mg \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. В условиях трехфазного равновесия жидкость содержит водорода больше, чем твердый раствор.

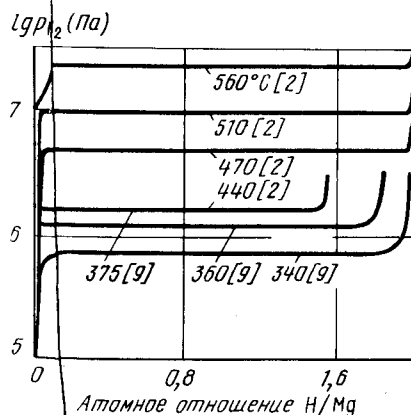


Рис. 386. Изотермы растворимости водорода в магнии

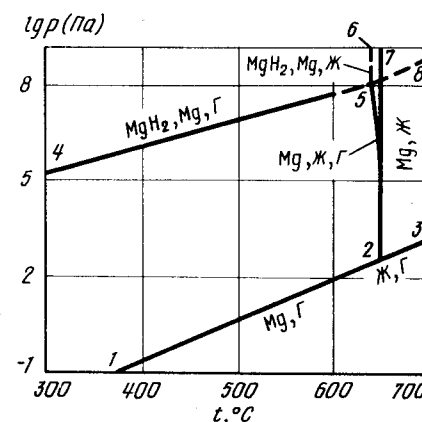


Рис. 387. Участок $p - T$ -диаграммы состояния системы $Mg - H$

В верхнем правом углу рис. 387 приведен прилегающий к чистому магнию участок изобарного сечения при $p = 10^8$ Па, экспериментально построенный в работе [1].

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Mg – H при температуре 500 °С показано на рис. 388, б. Изотерма $t = 500$ °С пересекает на p – T -диаграмме только одну кривую трехфазного равновесия 4 – 5. Точка пересечения лежит при давлении $\sim 10^7$ Па. Этому давлению на изотермическом сечении соответствует безвариантная реакция разложения дигидрида магния на твердый раствор водорода в магнии и водород. В твердом растворе в этих условиях содержится около 2,5 % (ат.) H. С понижением давления растворимость водорода в магнии резко падает. При давлении $2,5 \cdot 10^6$ Па она становится практически равной нулю [2]. При температуре 500 °С упругость паров чистого магния составляет ~ 10 Па. В области между этим давлением и 10^7 Па в равновесии с магнием будет находиться газ, состоящий в основном из водорода.

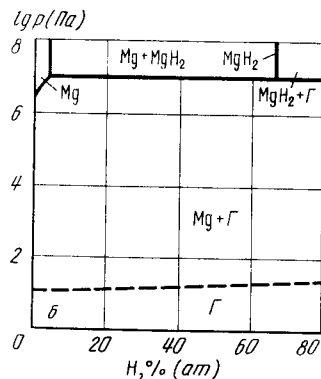
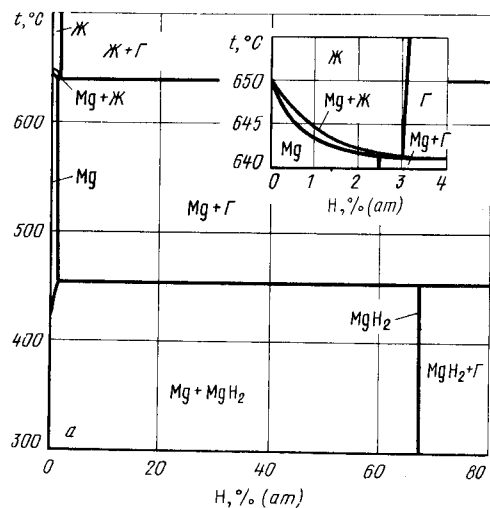
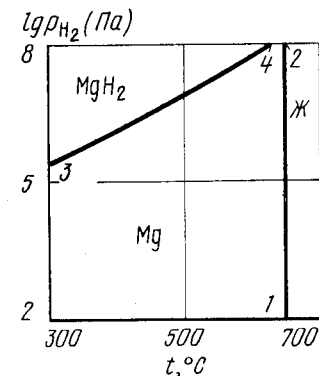


Рис. 388. Изобарное при давлении $5 \cdot 10^6$ Па (в верхнем правом углу показан прилегающий к чистому магнию участок изобарного сечения при $p = 10^8$ Па) (а) и изотермическое при температуре 500 °С сечение (б) диаграммы состояния системы Mg – H

Рис. 389. p – T -диаграмма состояния системы Mg – H ($p_{общ} \geq 10^8$ Па)



Участок p_{H_2} – T -диаграммы состояния системы Mg – H (рис. 389) разделен на три области. Выше кривой 3 – 4 существует MgH_2 , правее кривой 1 – 2 – жидкость, между кривыми 1 – 2 и 3 – 4 – твердый раствор водорода в магнии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С. 69 – 73.
2. Stampfer J.F., Holley C.E., Suttle J.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 3504 – 3508.
3. Fromageau R., Mairy C., Tzanetakis P. // Scr. Met. 1980. V. 14. P. 395 – 398.
4. Popovic Z.D., Piery G.R. // Metal. Trans. 1975. V. 6A. P. 1915 – 1917.
5. Чернега Д.Ф., Готвянский Ю.Я., Присячинюк Т.Н. // Вестн. Киев. политехн. ин-та. Машиностроение, 1979. № 16. С. 56 – 59.
6. Totsuo W., Huand Y.C., Ryuzo K. // J. Japan. Inst. Light Metals. 1976. V. 26. P. 76 – 81.
7. Libowitz G.G. // J. Nucl. Mater. 1960. V. 2. P. 1 – 22.
8. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1979. – 191 с.
9. Belkhir L., Joly E., Gerard N. // Int. J. Hydrogen Energy. 1981. V. 6. P. 285 – 294.
10. San-Martin A., Manchester F.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. № 5. P. 431 – 437.

ВОДОРОД – МАРГАНЕЦ

Марганец не образует стабильных гидридов, по крайней мере, при давлении водорода до $5 \cdot 10^7$ Па.

Растворимость водорода в α -, β -, γ - и δ -модификациях марганца при давлении 10^5 Па выражается соответственно уравнениями [1]:

$$\lg c_H (\text{см}^3 \text{H}_2/100 \text{ г Mn}) = 1,849 - 590/T (200 - 720 \text{ }^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_H (\text{см}^3 \text{H}_2/100 \text{ г Mn}) = 1,675 - 276/T (720 - 1020 \text{ }^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_H (\text{см}^3 \text{H}_2/100 \text{ г Mn}) = 1,952 - 584/T (1020 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_H (\text{см}^3 \text{H}_2/100 \text{ г Mn}) = 3,445 - 2766/T (1100 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Со значениями растворимости водорода в α - и β -Мп хорошо согласуются данные более поздней работы [2]. Растворение водорода при давлениях до $5 \cdot 10^7$ Па снижает температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$, $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -превращений и температуру плавления, но увеличивает температуру $\gamma \rightleftharpoons \delta$ -превращения.

При высоких давлениях водорода обнаружен гидрид марганца с условной формулой MnH . Этот гидрид гомогенен, по крайней мере, в области $MnH_{0,8} - MnH_{1,0}$ и имеет г.п.у. решетку с параметрами: $a = 0,268$ нм, $c = 0,435$ нм [3, 4]. Равновесное давление водорода при образовании гидрида марганца представлено ниже [4].

$t, ^\circ C$	175	227	304	400	456
$p_{H_2}, Pa \cdot 10^8$	5,6	6,0	7,6	9,6	10,4

На рис. 390 показан участок $p - T$ -диаграммы состояния системы Мп - Н, построенный по данным [1]. При построении этой диаграммы учтено влияние давления на превращения чистого марганца. При относительно невысоких давлениях (до 10^8 Па) это влияние может быть охарактеризовано следующими величинами [5]:

Превращение.....	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	$\beta \rightleftharpoons \gamma$	$\gamma \rightleftharpoons \delta$	$\delta \rightleftharpoons Ж$
$d T/d p$, град/ 10^8 Па.....	14,3	4,5	6,2	4,0

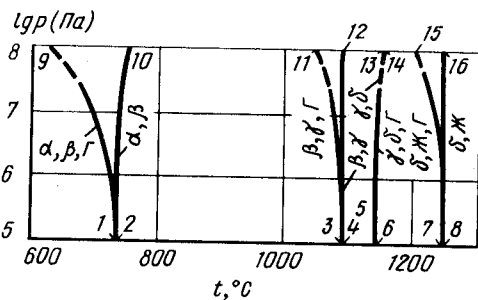


Рис. 390. $p - T$ -диаграмма состояния системы Мп - Н

На $p - T$ -диаграмме рис. 390 кривые равновесия различных модификаций марганца с газом не показаны - они находятся при значительно более низких давлениях, чем обозначенное на диаграмме. Из точки трехфазного равновесия чистого марганца $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ выходят кривые превращения марганца $\alpha \rightleftharpoons \beta$ (2 - 10) и трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ (1 - 9). Аналогично из точек чистого марганца $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$, $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Ж$ выходят кривые, относящиеся к равновесию чистых конденсированных фаз марганца 4 - 12 ($\beta \rightleftharpoons \gamma$), 5 - 13 ($\gamma \rightleftharpoons \delta$) и 8 - 16 ($\delta \rightleftharpoons Ж$) и кривые трехфазных равновесий растворов водорода в различных модификациях марганца и газа: 3 - 11 ($\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$), 6 - 14 ($\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons Ж$), 7 - 15 ($\delta \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \gamma$).

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Мп - Н при давлении $5 \cdot 10^7$ Па, по данным [1], показано на рис. 391. Изобара $p = 5 \cdot 10^7$ Па пересекает на $p - T$ -диаграмме кривые трехфазных равновесий: 1 - 9, 3 - 11, 6 - 14 и 7 - 15 при температурах соответственно 662, 1057, 1143 и 1216 $^\circ C$. Температуры пересечения изобары с кривыми 2 - 10, 4 - 12, 5 - 13 и 8 - 16 определяются приведенными выше значениями $d T/d p$. На изобарном сечении рис. 391 при температурах 660 и 1057 $^\circ C$ нанесены горизонтали эвтектидных, при температуре 1143 $^\circ C$ - перитектоидного и при температуре 1216 $^\circ C$ - эвтектического равновесий.

Диаграмма состояния в координатах $p_{H_2} - T$ показана на рис. 392. На этой диаграмме левее кривой 1 - 5 находится область существования α -твердого раство-

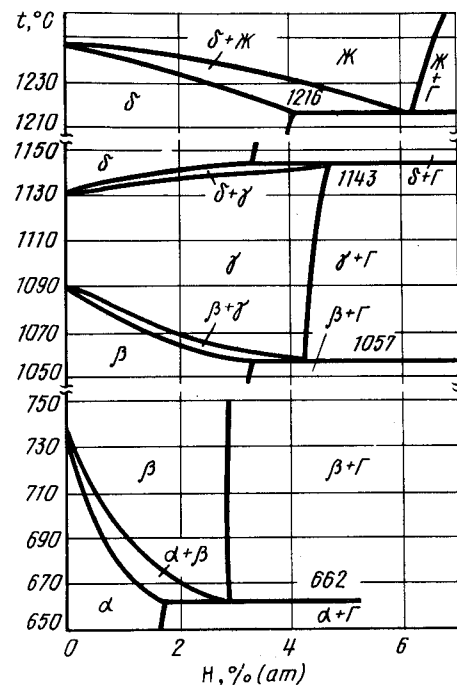


Рис. 391. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Мп - Н при давлении $5 \cdot 10^7$ Па [1]

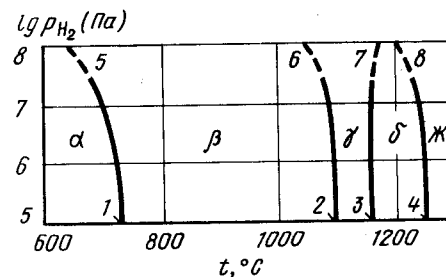


Рис. 392. $p_{H_2} - T$ -диаграмма состояния системы Мп - Н ($p_{общ} \geq 5 \cdot 10^8$ Па)

ра водорода в марганце, между кривыми 1 - 5 и 2 - 6 - область β -твердого раствора, между кривыми 2 - 6 и 3 - 7 - область γ -твердого раствора, между кривыми 3 - 7 и 4 - 8 - область δ -твердого раствора и правее кривой 4 - 8 - область существования жидкого раствора водорода в марганце. Область существования гидрида марганца MnH не показана, так как она лежит при более низких температурах и более высоких давлениях, чем это обозначено на рис. 392.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сердюк Н.П., Шаповалов В.И. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1982. № 8. С. 70 – 74.
2. Eichelauf W. // Z. Metallkunde. 1984. Bd 75. S. 809 – 811.
3. Понятовский Е.Г., Белаш И.Т. // ДАН СССР. 1975. Т. 224. № 3. С. 607 – 608.
4. Krukowsky M., Baronowski B. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 49. P. 385 – 398.
5. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1979. – 191 с.

ВОДОРОД – МОЛИБДЕН

Растворимость водорода в молибдене в зависимости от температуры и давления может быть выражена уравнением [1]

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 2,87 - 2730/T \quad (900 - 1500 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Закон Сиверта выполняется вплоть до давления 10^7 Па [2]. При более высоком давлении значения растворимости водорода в молибдене при различных температурах приведены на рис. 393 [3]. Данные рис. 393 получены расчетом с учетом уравнения состояния жидкого водорода и его растворимости в молибдене при атмосферном давлении.

Гидрид молибдена состава MoH_x , где $x = 1,06 \pm 0,04$, устойчив только при высоком давлении водорода. Этот гидрид имеет г.л.у. решетку с параметрами: $a =$

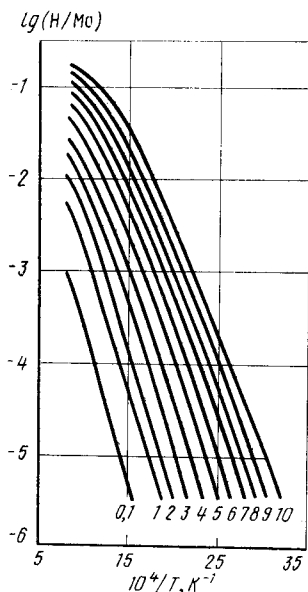


Рис. 393. Растворимость водорода в молибдене при высоком давлении (цифры у кривых – давление водорода в Па) [3]

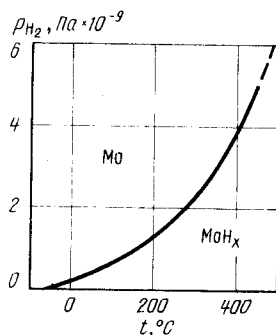


Рис. 394. p_{H_2} – T-диаграмма состояния системы Mo – H ($p_{\text{общ}} \geq 5 \times 10^9$ Па) [4]

$= 0,292$ нм, $c = 0,474$ нм [4]. На рис. 394 показана p_{H_2} – T-диаграмма состояния системы Mo – H [4, 5]. Выше изображенной на рис. 394 кривой находится область существования MoH , ниже – область существования твердых растворов водорода в молибдене. Образование и разложение гидроксида молибдена ниже температуры $400 \text{ } ^\circ\text{C}$ сопровождаются гистерезисом и тем большим, чем ниже температура. На рис. 394 показана кривая разложения гидроксида, которая, вероятно, ближе к равновесной, чем кривая образования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Oates W.A., McLellan R.B. // Scripta Metal. 1972. V. 6. P. 349 – 352.
2. Мазаев А.А., Аварбэ Р.Г., Вильк Ю.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 4. С. 255 – 260.
3. Fukai Y., Sugimoto H. // Trans. Jap. Inst. Metals. 1983. V. 24. P. 733 – 740.
4. Белаш И.Т., Антонов В.Е., Понятовский Е.Г. // ДАН СССР. 1977. Т. 235. С. 379 – 381.
5. Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаш И.Т. // Успехи физических наук. 1982. Т. 137. № 4. С. 663 – 706.

ВОДОРОД – НАТРИЙ

Натрий образует один гидрид NaH , обладающий г.ц.к. решеткой типа $NaCl$ с параметром $a = 0,4872$ нм [1].

Растворимость водорода в твердом натрии очень мала и подробно не изучена. Для жидкого натрия справедливо соотношение [2]

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 2,89 - 2020/T \quad (250 - 400 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Максимальная растворимость водорода в жидком натрии равна [2]:

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 7,47 - 5020/T \quad (250 - 400 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

В работе [3] для того же интервала температур получены несколько меньшие значения растворимости водорода.

Изотермы растворимости водорода в жидком натрии показаны на рис. 395 [2]. Равновесное давление диссоциации NaH , рассчитанное [4] как среднее значение из нескольких работ [2, 3, 5, 6], равно:

$$\lg p_{H_2} \text{ (Па)} = 13,62 - 6000/T \quad (250 - 500 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Зависимость равновесного давления водорода от температуры для сплавов, содержащих различное количество NaH , приведена в табл. 40 [2].

Таблица 40. Константы уравнения $\lg p \text{ (Па)} = -A/T + B$ для сплавов натрия с различными содержаниями NaH

Содержание NaH , % (ат.)	A	B
100	5070	12,61
90	5806	13,44
80–30	5958	13,59
20	6058	13,61
10	6222	13,82

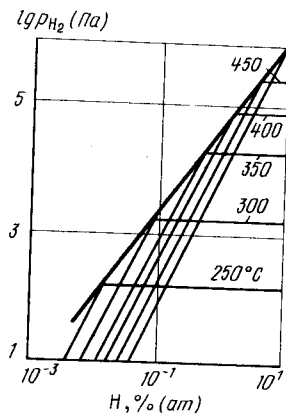


Рис. 395. Изотермы растворимости водорода в жидком натрии [2]

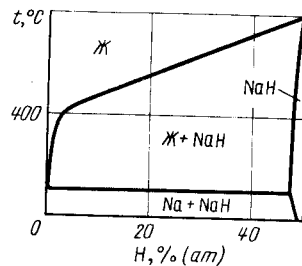


Рис. 396. Проекция линий максимальной растворимости системы Na - H на плоскость температура - состав [2, 5]

Наличие водорода практически не влияет на температуру плавления натрия. Поэтому на проекции линий максимальной растворимости системы Na - H на плоскость температура - состав (рис. 396) температура трехфазного равновесия $Na \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons NaH$ принята равной температуре плавления натрия.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить схему p - T -диаграммы состояния системы Na - H (рис. 397). На этой диаграмме кривая 4 - 6 соответствует равновесному давлению пара над чистым жидким натрием [7]. Плавление натрия обозначено кривой 3 - 9, заканчивающейся на продолжении кривой 4 - 6 при очень низких давлениях. При давлениях выше 10^8 Па на температуру плавления натрия начинает сказываться влияние давления ($dT_{пл}/dp = 8,5 \cdot 10^{-8}$ град/Па [8]).

Кривая 2 - 5 трехфазного равновесия $Na \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, начинающаяся в тройной точке натрия, заканчивается в точке 5 четырехфазного равновесия $Na \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons NaH \rightleftharpoons Г$

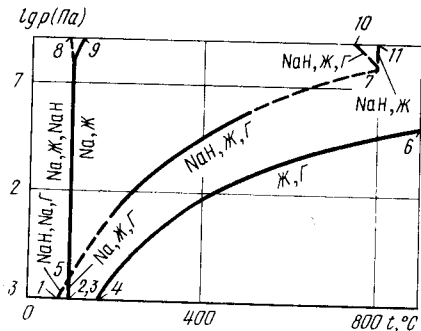


Рис. 397. p - T -диаграмма состояния системы натрий - водород

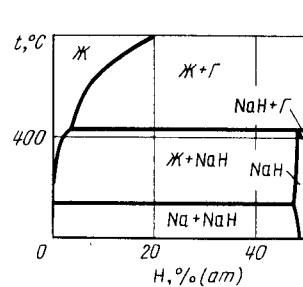


Рис. 398. Изобарное сечение диаграммы состояния системы натрий - водород при давлении 10^5 Па

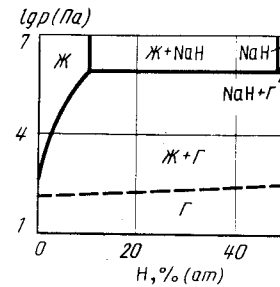


Рис. 399. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы натрий - водород при температуре 500 °C

(температура $97,5$ °C, давление $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ Па). Из этой точки выходят три кривые трехфазных равновесий. Это 1 - 5 ($Na \rightleftharpoons NaH \rightleftharpoons Г$), 5 - 8 ($Na \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons NaH$) и построенная по экспериментальным данным [2] кривая 5 - 7 ($NaH \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$). Последняя кривая заканчивается в точке 7 конгруэнтного плавления гидрида натрия (температура 800 °C, давление $\sim 10^8$ Па). Из этой точки должны выходить кривые 7 - 11 равновесия газа с жидкостью и насыщенным водородом NaH.

Характерное изобарное сечение диаграммы состояния системы Na - H приведено на рис. 398. Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме две кривые трехфазных равновесий: 5 - 8 и 5 - 7. При температуре $97,5$ °C (точка пересечения изобары с кривой 5 - 8 на p - T -диаграмме) на изобарном сечении нанесена горизонталь равновесия $Na \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons NaH$. В этой области диаграммы рис. 396 и 398 полностью идентичны, так как давление 10^5 Па выше равновесного давления диссоциации NaH. При температуре 420 °C (точка пересечения изобары с кривой 5 - 7 на p - T -диаграмме) на изобарном сечении находится горизонталь равновесия $NaH \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Участвующая в этом равновесии жидкость содержит около 3 % (ат.) H. При дальнейшем увеличении температуры растворимость водорода в жидкости определяется пересечением изобары $p = 10^5$ Па с изотермами рис. 395.

Характерное изотермическое сечение диаграммы состояния системы Na - H (рис. 399) содержит всего одну горизонталь, так как изотерма $t = 500$ °C пересе-

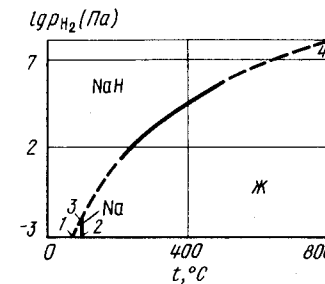


Рис. 400. ρ_{H_2} - T -диаграмма состояния системы натрий - водород ($\rho_{общ} \geq 10^8$ Па)

кает на p - T -диаграмме только одну кривую трехфазного равновесия 5 - 7. При соответствующем точке пересечения давления $\sim 10^6$ Па гидрид натрия разлагается на газ и жидкость, содержащую ~ 10 % (ат.) Н. С дальнейшим уменьшением давления растворимость водорода в жидкости задается изотермой $t = 500$ °С рис. 395.

На рис. 400 показан участок p_{H_2} - T -диаграммы состояния системы Na - Н. Область существования твердого натрия заключена между кривыми 1 - 3 и 2 - 3. Выше кривых 1 - 3 и 3 - 4 существует гидрид натрия, ниже кривой 3 - 4 - жидкий раствор водорода в натрии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов: Справочник. - Киев: Наукова думка, 1975. - 128 с.
2. Banus M.D., McSharry J.J., Sullivan E.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 2007 - 2011.
3. Meacham S.A., Hill E.F., Gordus A.A. // Rpt. APSA. 1970. № 241.
4. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем.; под ред. Б.В. Пинчевского. - М.: Металлургия, 1980. - 712 с.
5. Addison C.C., Pulham R.J., Roy R.J. // J. Roy. Chem. Soc. 1965. P. 116 - 120.
6. Salzano F.J., Newmann L. // Trans. Amer. Nucl. Soc. 1971. V. 14. P. 263 - 266.
7. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. - М.: Изд-во АН СССР, 1961. - 396 с.
8. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. - М.: Наука, 1979. - 191 с.

ВОДОРОД - НИОБИЙ

Водород образует с ниобием очень широкую область твердых α -растворов. Существующий при высоких температурах α -твердый раствор распадается при низких температурах на α -твердый раствор (до состава $NbH_{\sim 0,1}$) и α' -твердый раствор (состав $NbH_{>0,5}$). Ниже 150 °С из α - α' -твердых растворов выделяются β -, η -, θ -, ϵ -, λ -, μ -, ν -, ξ -, σ -, ι -, γ - и δ -гидриды.

Для малых концентраций водорода [до 5 % (ат.)] в α -твердом растворе в области температур 150 - 1500 °С справедлив закон Сивертса. В этом случае [1]

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 3,91 + 2070/T.$$

Таблица 41. Растворимость водорода в ниобии [в % (ат.)] при высоких температурах и давлении $1 \cdot 10^5$ - $2,5 \cdot 10^6$ Па [2]

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{H_2} = 1 \cdot 10^5$ Па	$p_{H_2} = 5 \cdot 10^5$ Па	$p_{H_2} = 1 \cdot 10^6$ Па	$p_{H_2} = 2,5 \cdot 10^6$ Па
1000	2,36	5,23	-	-
1200	1,74	3,40	4,80	-
1400	1,04	-	3,20	5,69
1600	0,87	-	2,57	3,94
1800	0,66	1,25	-	-
2000	0,50	1,08	-	-

Предельная растворимость водорода в ниобии составляет [1]

$$\lg c_H, \text{ max } [\% \text{ (ат.)}] = 2,58 - 598/T \text{ (от } -60 \text{ до } 100 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Растворимость водорода в ниобии при высоких температурах и давлениях $1 \cdot 10^5$ - $25 \cdot 10^5$ Па представлена в табл. 41 [2].

Для жидких растворов водорода в ниобии справедливо соотношение [1, 3]

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 3,00 + 1620/T \text{ (2600 - 2820 } ^\circ\text{C}).$$

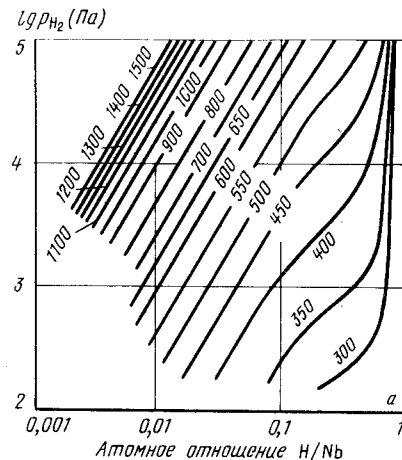
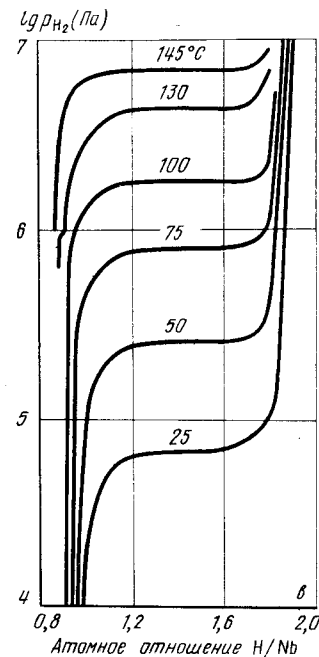
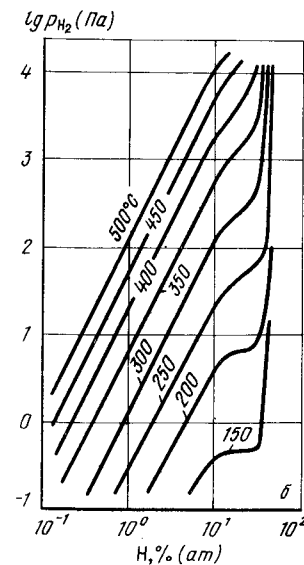


Рис. 401. Изотермы растворимости водорода в ниобии:
а - 300 - 1500 °С; 10^2 - 10^5 Па [4];
б - 150 - 500 °С, 10^{-1} - 10^4 Па [5];
в - 25 - 145 °С, 10^4 - 10^7 Па [6]



Особенностью фазовых превращений в системе Nb – H являются наличие двух критических точек на кривой $\alpha - \beta$ -распада и многочисленные фазовые превращения при температурах ниже -30°C .

Анализ термодинамических характеристик гидридных фаз [5, 6, 9 – 13] и данных по равновесному давлению водорода позволяет предложить $p - T$ -диаграмму состояния системы ниобий – водород (рис. 403).

При температуре выше 50°C фазовые равновесия в системе относительно просты. В точке 28 (температура $\sim 150^\circ\text{C}$, давление $\sim 10^7$ Па) имеет место четырехфазное равновесие $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят кривые 28 – 27 ($\delta \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$), 28 – 25 – 24 – 23 ($\alpha' \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$), 28 – 47 ($\alpha' \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \delta$), 28 – 29 ($\alpha' \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$). Последние две кривые нанесены ориентировочно. На кривой 28 – 25 – 24 – 23 имеются два экстремума. Точка 25 соответствует минимуму, а точка 24 – максимуму разложения α' -твердых растворов. Из этих точек выходят вертикальные линии 25 – 45 и 24 – 46 $\alpha' \rightleftharpoons \beta$ -превращений.

В точке 23 (температура 85°C , давление $\sim 0,1$ Па) в равновесии находятся четыре фазы: α , α' , β , Γ . Из этой точки выходит вертикальная линия 23 – 24 равновесия конденсированных фаз α , α' и β , а также кривые 23 – 16 и 23 – 26 трехфазных равновесий $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \varepsilon$ и $\alpha' \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \Gamma$. Последняя заканчивается критической точкой 26 (температура 170°C , давление ~ 1 Па), из которой выходит линия расслоения 26 – 48.

Серия точек четырехфазного равновесия с участием β -фазы находится на кривой 1 – 22 – 21 – 20 – 19 – 18 – 17 – 15 – 16. Из точки 22 (температура $\sim -150^\circ\text{C}$, давление $\sim 10^{-14}$ Па) четырехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \Gamma$ выходят кривые трехфазных равновесий: 22 – 1 ($\gamma \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$), 22 – 2 ($\gamma \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \Gamma$), 21 – 22 ($\xi \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$) и 22 – 31 ($\gamma \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \beta$); из точки 21 (температура -108°C , давление 10^{-10} Па) четырехфазного равновесия $\xi \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \nu \rightleftharpoons \Gamma$ – кривые трехфазных равновесий: 21 – 22, 21 – 3 ($\xi \rightleftharpoons \nu \rightleftharpoons \Gamma$), 21 – 20 ($\nu \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$) и 21 – 35 ($\xi \rightleftharpoons \nu \rightleftharpoons \beta$); из точки 20 (температура -79°C , давление 10^{-8} Па) четырехфазного равновесия $\nu \rightleftharpoons \mu \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ – кривые трехфазных равновесий: 20 – 21, 20 – 11 ($\nu \rightleftharpoons \mu \rightleftharpoons \Gamma$), 20 – 19 ($\mu \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$) и 20 – 38 ($\nu \rightleftharpoons \mu \rightleftharpoons \beta$); из точки 19 (температура -56°C , давление 10^{-8} Па) четырехфазного равновесия $\mu \rightleftharpoons \lambda \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ – кривые трехфазных равновесий: 19 – 20, 19 – 12 ($\mu \rightleftharpoons \lambda \rightleftharpoons \Gamma$), 19 – 18 ($\lambda \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$) и 19 – 40 ($\mu \rightleftharpoons \lambda \rightleftharpoons \beta$); из точки 18 (температура -38°C , давление $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ Па) превращения $\lambda \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ – кривые 18 – 19 и 18 – 17 ($\lambda \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$) и 18 – 43 ($\lambda \rightleftharpoons \beta$); из точки 17 (температура -50°C , давление $5 \cdot 10^{-10}$ Па) четырехфазного равновесия $\lambda \rightleftharpoons \iota \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ – кривые: 17 – 18, 17 – 10 ($\lambda \rightleftharpoons \iota \rightleftharpoons \Gamma$), 17 – 15 ($\iota \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$) и 17 – 41 ($\lambda \rightleftharpoons \iota \rightleftharpoons \beta$); из точки 15 (температура $\sim -80^\circ\text{C}$, давление $\sim 7 \cdot 10^{-13}$ Па) четырехфазного равновесия $\varepsilon \rightleftharpoons \iota \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ – кривые 15 – 17, 15 – 6 ($\iota \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \Gamma$), 15 – 16 ($\varepsilon \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \varepsilon$) и 15 – 37 ($\varepsilon \rightleftharpoons \iota \rightleftharpoons \beta$); из точки 16 (температура -48°C , давление $5 \cdot 10^{-11}$ Па) четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ – кривые: 16 – 15, 16 – 14 ($\varepsilon \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \Gamma$), 16 – 23 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$) и 16 – 42 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \varepsilon$).

В точке 14 (температура -65°C , давление 10^{-13} Па) имеет место четырехфазное равновесие $\eta \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий: 14 – 16, 14 – 9 ($\eta \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \Gamma$), 14 – 13 ($\varepsilon \rightleftharpoons \eta \rightleftharpoons \Gamma$) и 14 – 39 ($\eta \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \alpha$). В точке 13 (температура -85°C , давление $\sim 5 \cdot 10^{-15}$ Па) в равновесии четыре фазы: $\varepsilon \rightleftharpoons \theta \rightleftharpoons \eta \rightleftharpoons \Gamma$. Из нее выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 13 – 14, 13 – 9 ($\theta \rightleftharpoons \eta \rightleftharpoons \Gamma$), 13 – 7 ($\theta \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \Gamma$) и 13 – 36 ($\varepsilon \rightleftharpoons \theta \rightleftharpoons \eta$). Из точки 9 (температура -130°C , давление $\sim 10^{-23}$ Па) четырехфазного равновесия $\theta \rightleftharpoons \eta \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \Gamma$ выходят три кривые трехфазных равновесий: 9 – 14, 9 – 8 ($\theta \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \Gamma$), 9 – 13 и 9 – 34 ($\theta \rightleftharpoons \eta \rightleftharpoons \alpha$).

В пределах температур $(-130) \div (-200^\circ\text{C})$ находятся четыре точки четырехфазного равновесия с участием σ -фазы. Одна из этих точек при очень низком давлении находится за пределами координат рис. 403. Три остальные точки: 10 ($\sigma \rightleftharpoons \lambda \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \Gamma$, температура $\sim -140^\circ\text{C}$, давление $5 \cdot 10^{-21}$ Па); 11 ($\sigma \rightleftharpoons \mu \rightleftharpoons \nu \rightleftharpoons \Gamma$, температура $\sim -155^\circ\text{C}$, давление $\sim 10^{-21}$ Па); 12 ($\sigma \rightleftharpoons \mu \rightleftharpoons \lambda \rightleftharpoons \Gamma$, температура $\sim -130^\circ\text{C}$, давление $\sim 10^{-18}$ Па). Эти точки соединены двумя кривыми трехфазных равновесий: 11 – 12 ($\sigma \rightleftharpoons \mu \rightleftharpoons \Gamma$) и 12 – 10 ($\sigma \rightleftharpoons \lambda \rightleftharpoons \Gamma$). Кроме того, фаза σ участвует в трехфаз-

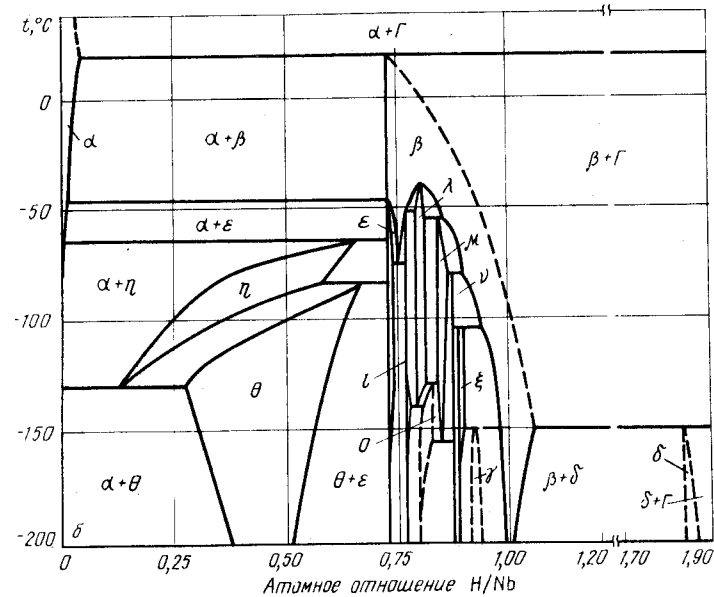
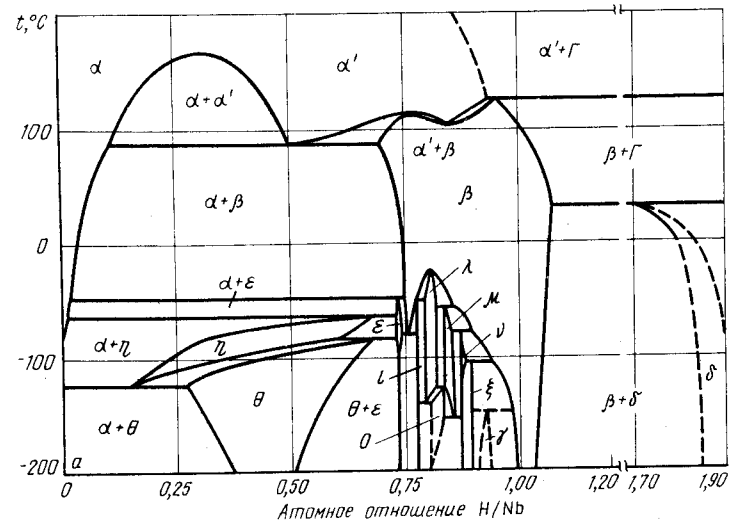


рис. 404. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Nb – H при давлении 10^5 (а) и 10^{-5} Па (б)

ных равновесиях: $\alpha \rightleftharpoons \nu \rightleftharpoons \Gamma$ (кривая 11 - 4), $\alpha \rightleftharpoons \iota \rightleftharpoons \Gamma$ (кривая 10 - 5), $\alpha \rightleftharpoons \nu \rightleftharpoons \mu$ (кривая 11 - 30), $\alpha \rightleftharpoons \mu \rightleftharpoons \lambda$ (кривая 12 - 33), $\alpha \rightleftharpoons \lambda \rightleftharpoons \iota$ (кривая 10 - 32).

Изобарные сечения диаграммы состояния системы Nb - H при давлениях 10^5 и 10^{-5} Па показаны на рис. 404.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме рис. 403 кривые трехфазных равновесий: 11 - 30, 22 - 31, 10 - 32, 12 - 33; 9 - 34, 21 - 35, 13 - 36, 15 - 37, 20 - 38, 14 - 39, 19 - 40, 17 - 41, 16 - 42, 27 - 28, 23 - 44, 25 - 28 и кривые одновариантных двухфазных равновесий: 18 - 43, 25 - 45, 24 - 46 и 26 - 48. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 404, а 16 горизонталей безвариантных равновесий и 4 критические точки.

В низкотемпературной области (ниже 0°C) изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые равновесия только конденсированных фаз, т.е. давление 10^5 Па выше равновесного давления водорода над всеми этими фазами. Поэтому низкотемпературные области равновесия на рис. 402 и 404, а полностью идентичны.

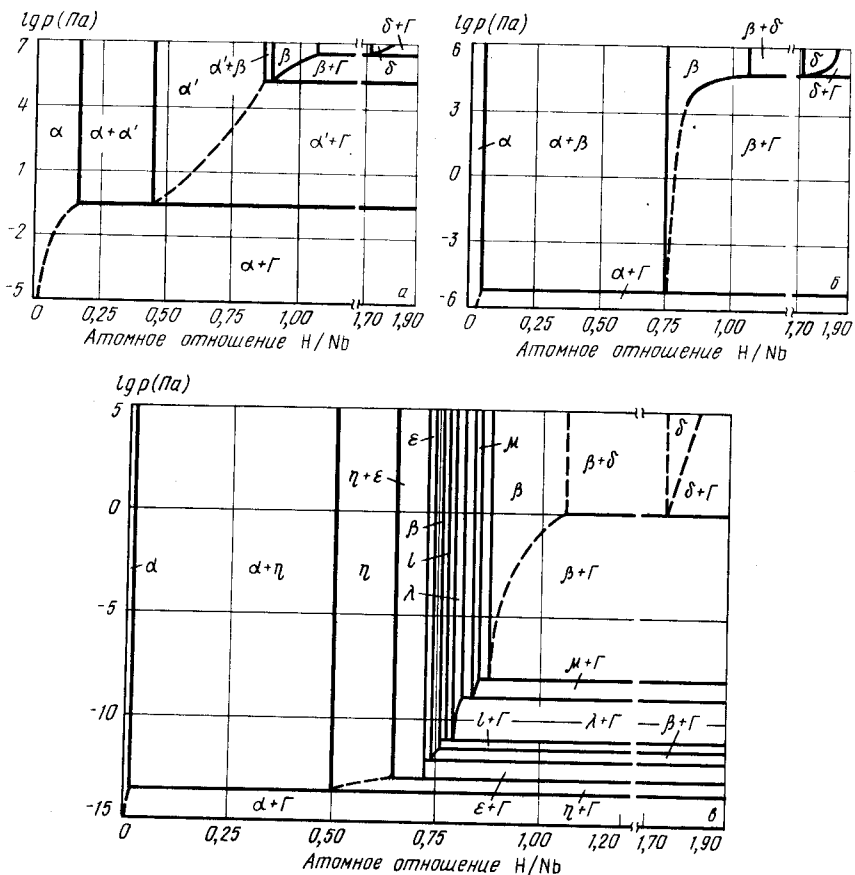


Рис. 405. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Nb - H при температуре 130°C (а), 25°C (б) и -70°C (в)

Кривую 27 - 28 трехфазного равновесия $\delta \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ изобара $p = 10^5$ Па пересекает при температуре 30°C . При этой температуре на изобарном сечении рис. 404, а нанесена горизонталь разложения δ -гидрида на β -гидрид и газ. В условиях трехфазного равновесия β -гидрида имеет состав $\text{NbH}_{1,07}$, а δ -гидрид $\text{NbH}_{1,70}$. При температурах выше 30°C растворимость водорода в β -гидриде определяется точками пересечения изобары $p = 10^5$ Па с левыми ветвями изотерм рис. 401, в.

Давление 10^5 Па выше равновесного давления водорода при расслоении α -твердого раствора и его распада на β -фазу. Поэтому условия расслоения и распада α -твердого раствора на рис. 402 и 404, а одинаковы. Кривую 25 - 28 трехфазного равновесия $\alpha' \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ изобара $p = 10^5$ Па пересекает при температуре 125°C . Поэтому на рис. 404, а при температуре 125°C β -гидрид разлагается на α -твердый раствор и газ.

Изобара $p = 10^{-5}$ Па пересекает на p - T -диаграмме в области низких температур те же кривые равновесия конденсированных фаз, что и изобара $p = 10^5$ Па. Поэтому низкотемпературная область равновесий осталась на диаграмме рис. 404, б без изменения. Исключение составляет равновесие $\delta \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$, кривую 27 - 28 которого изобара $p = 10^{-5}$ Па пересекает при температуре -150°C . При этой температуре на рис. 404, б δ -фаза разлагается на газ β -фазу состава $\text{NbH}_{1,05}$. При температуре 20°C изобара $p = 10^{-5}$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривую 16 - 23 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$. При этой температуре на изобарном сечении β -фаза состава $\text{NbH}_{0,70}$ разлагается на газ и α -твердый раствор состава $\text{NbH}_{0,1}$.

Характерные изотермические сечения диаграммы состояния системы Nb - H показаны на рис. 405.

Изотерма $t = 130^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме рис. 403 три кривые трехфазных равновесий: 27 - 28, 25 - 28 и 23 - 26. Точке пересечения изобары с кривой 27 - 28 на диаграмме рис. 405, а соответствует горизонталь разложения δ -гидрида на β -гидрид и газ. В этом трехфазном равновесии, имеющем место при давлении $5 \cdot 10^6$ Па, участвует δ -фаза состава $\text{NbH}_{1,70}$ и β -фаза состава $\text{NbH}_{1,05}$. При более высоком давлении растворимость водорода в δ -фазе задается правой ветвью изотермы $t = 130^\circ\text{C}$ (рис. 401, в), а при более низком давлении растворимость водорода в β -фазе - левой ветвью этой изотермы.

Кривую трехфазного равновесия 25 - 28 изотерма $t = 130^\circ\text{C}$ пересекает при давлении $3 \cdot 10^5$ Па. При этом давлении на изотермическом сечении рис. 405, а нанесена горизонталь безвариантного равновесия $\alpha' \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$. В этом равновесии β -фаза имеет состав $\text{NbH}_{0,90}$, а α' -фаза $\text{NbH}_{0,85}$.

При давлении $0,5$ Па (точка пересечения изотермы $t = 130^\circ\text{C}$ с кривой 23 - 26 на p - T -диаграмме) на рис. 405, а обозначено разложение α' -твердого раствора состава $\text{NbH}_{0,45}$ на α -твердый раствор состава $\text{NbH}_{0,15}$ и газ.

Изотерма $t = 25^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме всего две кривые трехфазных равновесий: 27 - 28 и 16 - 23. Поэтому на изотермическом сечении рис. 405, б всего две горизонталей. При давлении $7 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 27 - 28) δ -фаза состава $\text{NbH}_{1,70}$ разлагается на β -фазу состава $\text{NbH}_{1,05}$ и газ. Растворимость водорода в δ -фазе при более высоком давлении и в β -фазе при более низком давлении определяется правой и левой ветвями изотермы $t = 25^\circ\text{C}$ на рис. 401, в. При давлении $2 \cdot 10^{-5}$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 16 - 23) на рис. 405, б горизонталь безвариантного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$. Участвующие в равновесии β -фаза и α -твердый раствор имеют составы $\text{NbH}_{0,75}$ и $\text{NbH}_{0,05}$.

Изотерма $t = -70^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме по мере снижения давления кривые трехфазных равновесий 27 - 28, 21 - 20, 11 - 20, 12 - 19, 10 - 17, 6 - 15, 13 - 14, 9 - 14. В соответствии с точками пересечения на изотермическом сечении рис. 405, в при давлении 1 Па δ -фаза разлагается на β -фазу и газ; при давлении 10^{-8} Па β -фаза - на μ -фазу и газ; при давлении 10^{-9} Па μ -фаза - на λ -фазу и газ; при давлении $3 \cdot 10^{-12}$ Па λ -фаза - на ι -фазу и газ; при давлении 10^{-11} Па λ -фаза - на ι -фазу и газ; при давлении 10^{-12} Па β -фаза - на ϵ -фазу и газ; при давлении

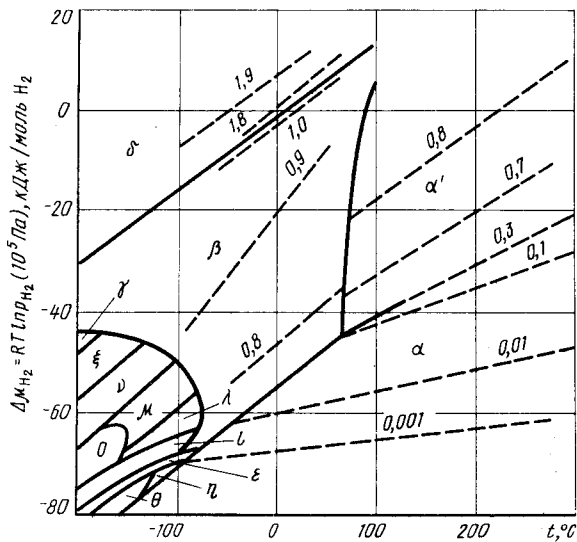


Рис. 406. p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Nb - H [13] (пунктиром обозначены изоконцентрационные линии, цифры над ними - значения x в формуле NbH_x)

10^{-13} Па ϵ -фаза - на η -фазу и газ; при давлении $3 \cdot 10^{-14}$ Па η -фаза - на α -твердый раствор и газ. На изотермическом сечении рис. 405, в β -фаза появляется дважды. При составе $NbH_{0,87}$ - $NbH_{1,05}$ она существует в области давления $1 - 10^{-8}$ Па, при дальнейшем снижении давления она разлагается, затем вновь образуется в результате разложения λ -фазы и существует в области давления $3 \cdot 10^{-12}$ - $1 \cdot 10^{-12}$ при составе $NbH_{0,75}$.

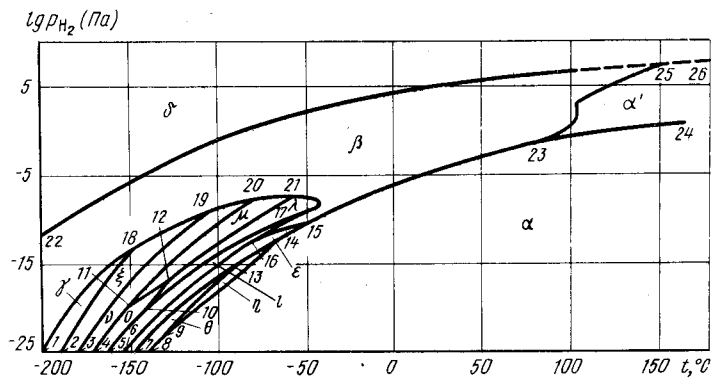


Рис. 407. p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Nb - H ($p_{общ} \geq 10^7$ Па)

В работе [13] на основании анализа термодинамических данных предложена p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Nb - H (рис. 406). На этой диаграмме обозначены области существования α - и α' -твердых растворов и 13 гидридов. На эту же диаграмму нанесены равновесные изоконцентрационные линии.

Для практических целей более удобна диаграмма в координатах $lg p_{H_2}$ - T (рис. 407), полученная пересчетом из диаграммы рис. 406 (добавлены критическая точка расслоения α -твердого раствора и граница равновесия α' -твердого раствора с δ -фазой).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем.; под ред. Б.В. Линчевского. - М.: Металлургия, 1980. - 712 с.
2. Мазаев А.А., Аварбэ Р.Г. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 3. С. 91 - 94.
3. Калинюк Н.Н., Лакомский В.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 4. С. 28.
4. Komjathy S. // J. Less-Common Metals. 1960. V. 2. P. 466 - 480.
5. Kinichirou F., Huang Y.C., Tada M. // J. Japan Inst. Metals. 1979. V. 43. P. 601 - 610.
6. Kuji T., Oates W.A. // J. Less-Common Metals. 1984. V. 102. P. 251 - 260.
7. Albrecht W.M., Goode W.D., Mallett M.W. // J. Electrochem. Soc. 1959. V. 106. P. 981 - 986.
8. Kölber U., Welter J.-M. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 84. P. 225 - 235.
9. Veleckis E., Edwards R.K. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 683 - 692.
10. Kleppa O.J., Dantzer P., Melnichak M.E. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 4048 - 4052.
11. Pryde J.A., Titcomb C.G. // Trans. Farad. Soc. 1969. V. 65. P. 2758 - 2760; J. Phys. C. 1972. V. 5. P. 1293 - 1298; J. Phys. C. 1972. V. 5. P. 1301 - 1306.
12. Zabel H., Peisl H. // J. Phys. F. 1979. V. 9. P. 1461 - 1466.
13. Oates W.A., Kuji T., Flanagan T.B. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 105. P. 333 - 338.

ВОДОРОД - НЕОДИМ

В системе Nd - H, кроме твердых растворов, в α - и β -неодиме существуют γ -гидрид и гидрид с г.ц.к. решеткой типа флюорита, условно обозначаемый формулой NdH_2 .

Изотермы растворимости водорода при соотношении H/Nd 0 - 2,0 и 2,2 - 2,7 показаны на рис. 408, а и б [1]. Горизонтальные участки на двух нижних изотермах рис. 408, а соответствуют давлению водорода над смесями α -твердого раствора и гидрида NdH_2 , а на двух верхних - над смесями γ -гидрида и NdH_2 . Точки перегиба правых частей изотерм обозначают нижний предел области гомогенности NdH_2 . Равновесное давление водорода при диссоциации NdH_2 в области 300 - 530 °C составляет [2]

$$lg p_{H_2} (\text{Па}) = -11031/T + 12,602.$$

При высоком содержании водорода (H/Nd > 2,0) равновесное давление определено в нескольких работах [1 - 3]. Расхождение в значениях равновесных температур (при одинаковом составе и давлении водорода) достигает в них 50 - 150 °C. На рис. 408 изотермы растворимости водорода в области температур 250 - 450 °C приведены по данным более позднего исследования [3], а для температур 600 и 700 °C - по данным исследования [2].

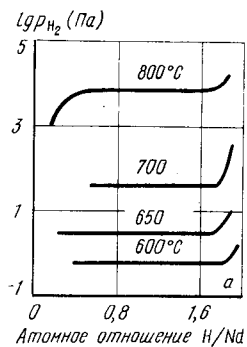


Рис. 408. Изотермы растворимости водорода в сплавах Nd - NdH₂ (а) и NdH_{2,2} - NdH_{2,7} (б) [1 - 3]

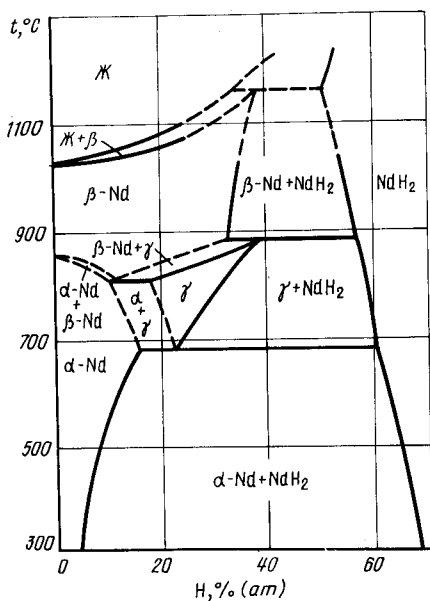
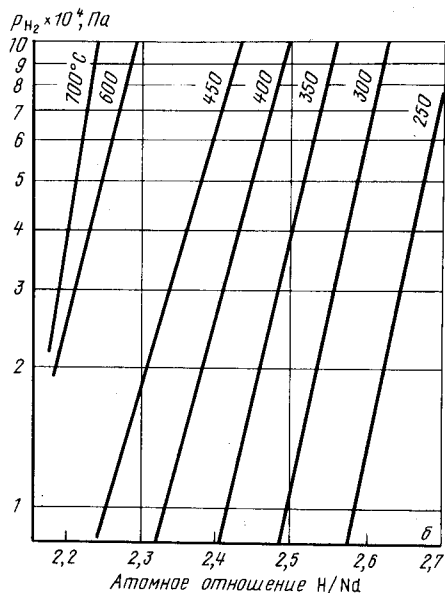


Рис. 409. Проекция линий максимальной растворимости системы Nd - H на плоскость температура - состав [4]

Проекция линий максимальной растворимости системы Nd - H на плоскость температура - состав показана на рис. 409 [4, 5].

Водород понижает температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения неодима с 860 до 814 °С. В α -неодиме максимальная растворимость водорода достигается при температуре 680 °С и составляет ~ 15 % (ат.). Растворение водорода в β -неодиме увеличивает температуру его плавления до перитектической при ~ 1160 °С [5] (температура плавления чистого неодима 1024 ± 5°).

При температурах 680 - 880 °С и концентрации водорода примерно 18 - 40 % (ат.) находится область существования γ -гидрида неодима.

При 880 °С γ -гидрид неодима разлагается на β -твердый раствор и гидрид NdH₂; при 814 °С участвует в трехфазной реакции α -Nd \rightleftharpoons β -Nd \rightleftharpoons γ ; при 680 °С разлагается на α -твердый раствор и NdH₂.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить p - T -диаграмму состояния системы Nd - H (рис. 410). На этой диаграмме кривые 2 - 3, 3 - 4 и 4 - 5 представляют зависимость от температуры равновесного давления пара над α - и β -модификациями твердого неодима и над жидким неодимом. Вертикальные прямые 3 - 13 и 4 - 15 соответствуют $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переходу и плавлению Nd.

В точке 7 имеет место четырехфазное равновесие α -Nd \rightleftharpoons $\gamma \rightleftharpoons$ NdH₂ \rightleftharpoons Γ . Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 1 - 7 равновесия α -Nd \rightleftharpoons NdH₂ \rightleftharpoons Γ построена по экспериментальным данным [1], линия 7 - 11 равновесия трех конденсированных фаз α -Nd \rightleftharpoons NdH₂ \rightleftharpoons γ вертикальна, кривая 7 - 8 соответствует разложению гидрида NdH₂ на γ -гидрид и газ. Положение двух точек этой кривой экспериментально определено в работе [1]. Кривая 7 - 6 трехфазного равновесия α -Nd \rightleftharpoons $\gamma \rightleftharpoons$ Γ нанесена ориентировочно. Она заканчивается при температуре 814 °С в точке 6 четырехфазного равновесия α -Nd \rightleftharpoons β -Nd \rightleftharpoons $\gamma \rightleftharpoons$ Γ . Эта точка

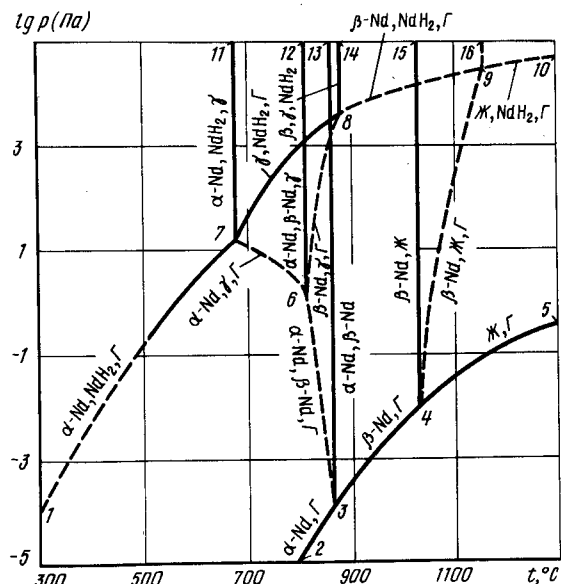


Рис. 410. p - T -диаграмма состояния системы Nd - H

соединена с точкой 3 кривой трехфазного равновесия $\alpha\text{-Nd} \rightleftharpoons \beta\text{-Nd} \rightleftharpoons \Gamma$. Из точки 6 выходит также вертикальная линия 6 - 12 равновесия конденсированных фаз $\alpha\text{-Nd} \rightleftharpoons \beta\text{-Nd} \rightleftharpoons \gamma$ и кривая 6 - 8 трехфазного равновесия $\beta\text{-Nd} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$. В точке 8 при температуре 880 °C в равновесии находятся четыре фазы: $\beta\text{-Nd}$, γ , NdH_2 и газ. Кроме уже упомянутых кривых 7 - 8 и 6 - 8, из этой точки выходят вертикальная линия 8 - 14 равновесия $\beta\text{-Nd} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \text{NdH}_2$ и кривая 8 - 9 трехфазного равновесия $\text{NdH}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Nd} \rightleftharpoons \Gamma$.

Точка 9 (температура ~ 1160 °C) обозначает положение четырехфазного равновесия $\beta\text{-Nd} \rightleftharpoons \text{NdH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Кроме кривой 8 - 9, из этой точки выходят вертикальная линия 9 - 16 равновесия конденсированных фаз $\beta\text{-Nd} \rightleftharpoons \text{NdH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$ и нанесенные ориентировочно кривые 9 - 10 и 9 - 4 трехфазных равновесий $\text{NdH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta\text{-Nd} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$.

Нетрудно убедиться, что изобарное сечение диаграммы состояния системы Nd - H, соответствующее верхней ординате рис. 410, т.е. давлению, при котором в равновесии находятся только конденсированные фазы, полностью соответствует диаграмме рис. 409.

Изобарные сечения диаграммы состояния системы Nd - H при давлениях 10^4 и 10 Па показаны на рис. 411.

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме по мере увеличения температуры кривые трехфазных равновесий 7 - 11, 6 - 12, 8 - 14, 8 - 9 и 4 - 9. В соответствии с этим на рис. 411, а нанесены пять горизонталей. При температуре 680 °C (пересечение изобары с кривой 7 - 11) из $\alpha\text{-Nd}$ и NdH_2 образуется γ -фаза. Участвующий в этой реакции гидрид NdH_2 содержит 61 %, а γ -фаза 22 % (ат.) H. Участок диаграммы, относящийся к превращению $\alpha\text{-Nd} \rightleftharpoons \beta\text{-Nd} \rightleftharpoons \gamma$, не претерпел изменения по сравнению с диаграммой рис. 409. В реакции разложения NdH_2 на γ -гидрид и газ участвуют NdH_2 , содержащий 55 % и $\beta\text{-Nd}$, содержащий 33 % (ат.) H. Область гомогенности NdH_2 значительно сужена по сравнению с областью гомогенности рис. 409. Рис. 411, а показывает, что при давлении 10^4 Па предельно насыщенный

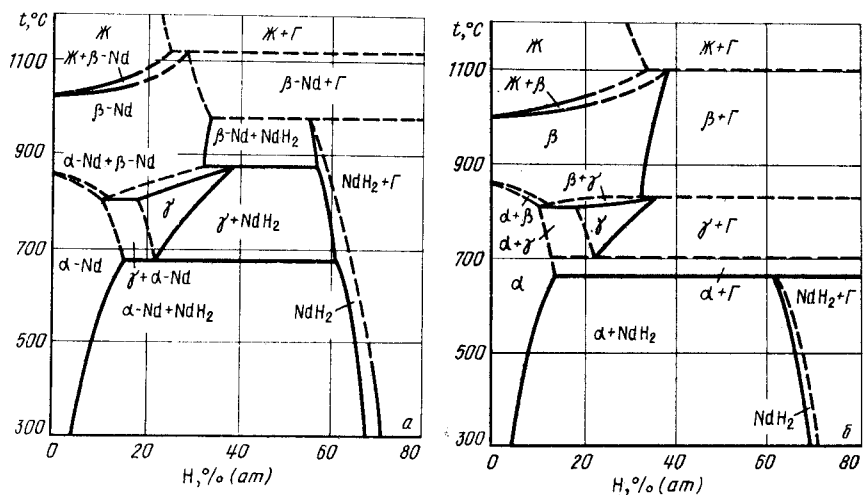


Рис. 411. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Nd - H при давлениях 10^4 Па (а) и 10 Па (б)

гидрид NdH_2 при температуре 450 °C содержит ~ 69 % (ат.) H. Нанесенная ориентировочно последняя горизонталь (пересечение изобары с кривой 4 - 9) указывает на разложение β -твердого раствора в жидкость и газ.

Изобара $p = 10$ Па пересекает на p - T -диаграмме последовательно кривые трехфазных равновесий: 1 - 7, 7 - 6, 6 - 12, 6 - 8 и 4 - 9. Первой точке пересечения на изобарном сечении (рис. 411, б) соответствует горизонталь разложения гидрида NdH_2 на α -твердый раствор и газ. Эта реакция происходит при температуре 660 °C. Участвующий в ней гидрид NdH_2 содержит 61, а α -твердый раствор 14 % (ат.) H. Область гомогенности гидрида NdH_2 по сравнению с предыдущей диаграммой становится еще более узкой. Ее верхняя граница при различных температурах может быть оценена, если изотермы рис. 408, б проэкстраполировать до давления 10 Па. При температуре ~ 700 °C (пересечение изобары с кривой 7 - 6) из α -твердого раствора и газа образуется γ -гидрид. Участок равновесия $\alpha\text{-Nd} \rightleftharpoons \beta\text{-Nd} \rightleftharpoons \gamma$ остается неизменным по сравнению с предыдущим изобарным сечением, так как равновесное давление в этой области остается меньше 10 Па. При температуре ~ 830 °C (пересечение изобары с кривой 6 - 8) γ -гидрид разлагается на β -твердый раствор и газ, а при еще более высокой температуре (пересечение изобары с кривой 4 - 9) β -твердый раствор разлагается на жидкость и газ.

Характерные изотермические сечения показаны на рис. 412. На изотермическом сечении при температуре 840 °C (рис. 412, а) имеются три горизонтали безвариантных реакций, так как изотерма $t = 840$ °C пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 7 - 8 ($\gamma \rightleftharpoons \text{NdH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 6 - 8 ($\beta\text{-Nd} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$), 6 - 3 ($\alpha\text{-Nd} \rightleftharpoons \beta\text{-Nd} \rightleftharpoons \Gamma$). При давлении $\sim 2 \cdot 10^3$ Па гидрид NdH_2 разлагается на γ -гидрид и газ. Участвующий в равновесии NdH_2 содержит 58 % (ат.) H. По мере увеличения давления максимальная растворимость водорода в гидриде увеличивается. Экстраполя-

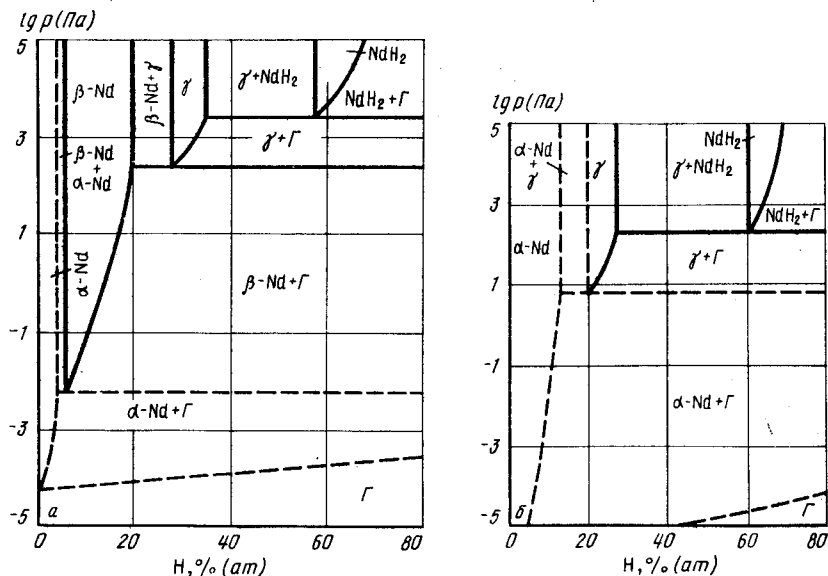


Рис. 412. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Nd - H при температуре 840 °C (а) и 740 °C (б)

ВОДОРОД – НИКЕЛЬ

Данные различных авторов о растворимости водорода в никеле сопоставлены в табл. 43 [1].

При давлении водорода выше $(1,5 - 2,0) \cdot 10^7$ Па наблюдаются положительные (при температуре ниже 800 °С) и отрицательные (при температуре выше 1200 °С) отклонения от закона Сиверта [1].

Таблица 43. Коэффициенты температурной зависимости $\lg S$ ($\text{см}^3 \text{H}_2/100 \text{ г}$) = $-A/T + B$ растворимости водорода в никеле [1] ($p = 10^5$ Па)

Интервал температуры, °С	A	B	Источник
1465–1600	1073	1,980	[2]
1523–1709	1050	1,977	[3]
1488–1627	939	1,940	[4]
1500–2730	1560	2,119	[5]
1552–1621	1177	2,070	[6]
1500–1650	985	2,190	[7]
1550–1700	939	2,181	[8]
1550–1700	455	1,884	[9]
1450–1800	1105	2,254	[10, 11]
1460–1560	1203	2,082	[12]
1480–1670	924	1,937	[13]
900–1200	1050	1,840	[14]
100–1150	1072	1,880	[10, 11]
400–600	645	1,732	[15]
20–500	810	1,807	[16]
200–1400	855	1,724	[2]
500–1400	795	1,673	[1]

ция изотерм рис. 408, б на температуру 840 °С показывает, что при этой температуре и давлении 10^5 Па в гидриде NdH_2 содержится 68 % (ат.) Н. При давлении $\sim 2 \cdot 10^3$ Па γ -гидрид, находящийся в равновесии с NdH_2 , содержит 35 % (ат.) Н. По мере снижения давления состав γ -гидрида обедняется водородом и в условиях трехфазного равновесия $\beta\text{-Nd} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \text{NdH}_2$ этот гидрид содержит уже только 28 % (ат.) Н. В этих же условиях β -твердый раствор содержит около 20 % (ат.) Н. При температуре 840 °С область гомогенности β -твердого раствора простирается от 20 до 6 % (ат.) Н. Содержащий 6 % (ат.) Н β -твердый раствор при давлении 10^{-2} Па разлагается на α -твердый раствор и газ. При еще более низком давлении в равновесии с газом находится α -твердый раствор.

При температуре 740 °С (рис. 412, б) на диаграмме только две горизонтали безвариантных реакций и в равновесии участвуют только три конденсированные фазы. При давлении $2 \cdot 10^2$ Па (пересечение изотермы $t = 740$ °С с кривой 7 – 8 на p – T -диаграмме) гидрид NdH_2 , содержащий 60 % (ат.) Н, разлагается на γ -гидрид, содержащий 27 % (ат.) Н и газ. По мере увеличения давления область гомогенности NdH_2 расширяется и при давлении 10^5 Па верхний предел соответствует содержанию

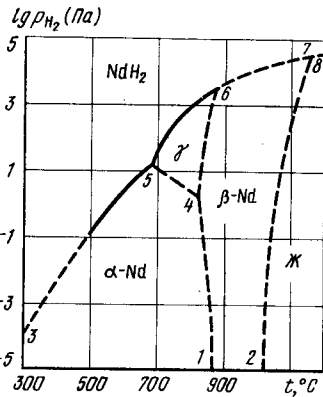


Рис. 413. p_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Nd – Н ($p_{\text{общ}} \geq 10^5$ Па)

69 % (ат.) Н. Уменьшение давления ниже $2 \cdot 10^2$ Па приводит к снижению максимального содержания водорода в γ -гидриде до 20 % (ат.). Гидрид этого состава при давлении 5 Па (пересечение изотермы $t = 740$ °С с кривой 7 – 6 на p – T -диаграмме) разлагается на α -твердый раствор и газ.

На рис. 413 показана p_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Nd – Н при $p_{\text{общ}} \geq 10^5$ Па. Выше кривых 3 – 5, 5 – 6 и 6 – 7 находится область существования NdH_2 , между кривыми 5 – 6, 6 – 4 и 4 – 5 – γ -гидрида, между кривыми 1 – 4, 4 – 6, 6 – 7 и 7 – 2 – β -Nd, ниже кривых 1 – 4, 5 – 4 и 5 – 3 – α -Nd, а правее кривой 2 – 7 – жидкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Mulford R.N.R., Hollay C.E. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 1222 – 1229.
- Kost W.L., Warf J.C. // J. Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 1719 – 1726.
- Messer C.E., Park M.K. // J. Less-Common Metals. 1972. V. 26. P. 235 – 246.
- Peterson D.T., Poskie T.J., Straatmann J.A. // J. Less-Common Metals. 1971. V. 23. P. 117 – 183.
- Bischof R., Tellefsen M., Kaldis E. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 110. P. 99 – 106.

При высоких давлениях (выше 10^8 Па) обнаружено расслоение твердых растворов на бедные (γ_1) и богатые (γ_2) водородом [17].

Изотермы растворимости водорода в никеле при давлении до $1 \cdot 10^8$ Па показаны на рис. 414 [1], а рассчитанные изобары растворимости водорода в никеле при давлениях до 10^{10} Па – на рис. 415 [18].

На рис. 416 представлен участок p – T -диаграммы состояния системы Ni – Н. Кривые равновесия чистого никеля с газом не показаны, так как они лежат при гораздо более низких давлениях, чем это показано на рис. 416. Кривая 2 – 7 представляет плавление чистого никеля [19], а кривая 1 – 6 – трехфазное равновесие $\gamma_1 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Последняя кривая построена по экспериментальным данным [20]. Обе кривые сливаются при очень низком давлении в тройной точке чистого никеля. Кривая 3 – 4 соответствует трехфазному равновесию $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2 \rightleftharpoons \text{Г}$ [17]. Точка 4 имеет координаты: $t = 380$ °С; $1,6 \cdot 10^9 < p < 1,9 \cdot 10^9$ Па [17]. Из точки 4 выходит критическая кривая 4 – 5 расслоения твердых растворов, нанесенная на диаграмму ориентировочно.

Два участка изобарных сечений диаграммы состояния системы Ni – Н при различных давлениях (рис. 417) построены по данным работ [1, 17, 20]. Изобара $p =$

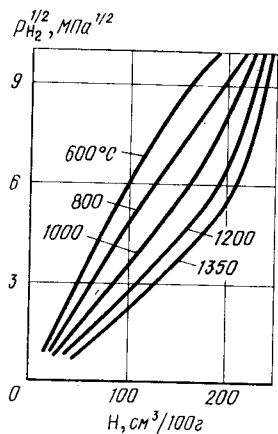


Рис. 414. Изотермы растворимости водорода в никеле [1]

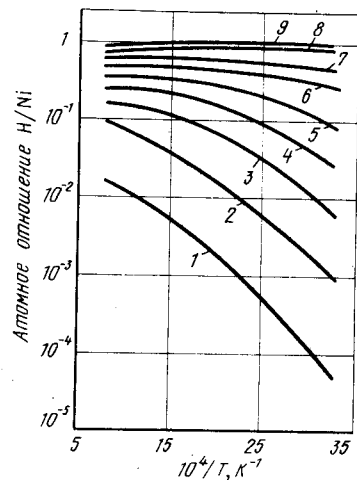


Рис. 415. Изобары растворимости водорода в никеле при высоком давлении (10^9 Па) [18]:
1 - 0,1; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 3; 5 - 4; 6 - 5; 7 - 6; 8 - 8; 9 - 10

$= 10^7$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривую трехфазного равновесия 1 - 6 при температуре 1430°C [20] (по данным работы [1], при 1405°C). При этой температуре на изобарном сечении рис. 417, а жидкость, содержащая $\sim 3\%$ (ат.) Н, разлагается на твердый раствор, содержащий $\sim 1\%$ (ат.) Н и газ.

Изобара $p = 1,5 \cdot 10^9$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривую трехфазного равновесия 3 - 4 при температуре 350°C [17]. При этой температуре на изобарном сечении рис. 417, б γ_2 -твердый раствор состава $\text{NiH}_{0,7}$ разлагается на γ_1 -твердый раствор состава $\text{NiH}_{0,02}$ и газ. Линия, ограничивающая верхнюю область гомогенности на рис. 417, б, проходит через точки $\text{NiH}_{0,7}$ при 350°C и $\text{NiH}_{1,0}$ при комнатной температуре. Нижняя область гомогенности γ_2 -раствора нанесена ориентировочно.

На участке p_{H_2} - T -диаграммы состояния системы Ni - H (рис. 418) всего две линии. Кривая 1 - 4 разделяет области существования твердого и жидкого раство-

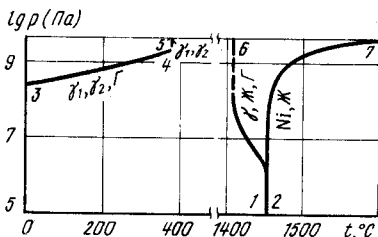


Рис. 416. p - T -диаграмма состояния системы Ni - H

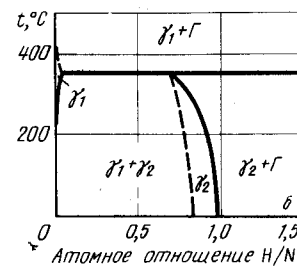
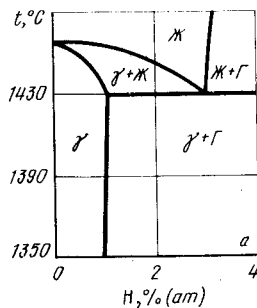


Рис. 417. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Ni - H при давлении 10^7 Па (а) [1, 19] и $1,5 \cdot 10^9$ Па (б) [17]

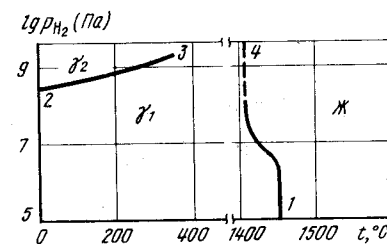


Рис. 418. p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Ni - H ($p_{\text{общ}} \geq 10^{10}$ Па)

ров водорода в никеле. При низких температурах кривая 2 - 3 обозначает границу перехода от твердого раствора γ_1 с малым содержанием водорода к твердому раствору γ_2 с высоким содержанием водорода. Правее точки 3 различие между растворами исчезает.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сердюк П.П., Чуприна А.Л. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 11. С. 2822 - 2826.
2. Sieverts A. // Z. Phys. Chem. 1941. Bd 77. S. 591 - 595.
3. Weinstein M., Elliott J.F. // Trans. AIME. 1963. V. 227. P. 382 - 386.
4. Sieverts A. // Z. Metallkunde. 1929. Bd 21. № 2. S. 37.
5. Калинин Н.П., Лакомский В.И. // Автоматическая сварка. 1967. № 4. С. 26 - 30.
6. Schenk H., Lange K.W. // Arch. Eisenhüttenw. 1966. Bd 37. S. 739 - 745.
7. Приа Н., Явойский В.И., Костеров Л.Б. // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 4. С. 18 - 23.
8. Nozaki H., Bahya S., Fiwa T. // J. Iron and Steel Inst. Japan. 1966. V. 53. P. 1823 - 1826.
9. Schenk H., Wunsch H. // Arch. Eisenhüttenw. 1961. Bd 32. S. 779 - 785.
10. Петрушевский М.С., Гельд П.В., Абрамычева Л.Е. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1977. № 10. С. 5 - 10.
11. Петрушевский М.С., Гельд П.В., Абрамычева Л.Е. // ДАН СССР. 1976. Т. 227. С. 337 - 340.
12. Левин Е.С., Костина Т.К., Петрушевский М.С. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 3. С. 67 - 70.
13. Schenk H., Lange K.W. // Arch. Eisenhüttenw. 1968. Bd 39. S. 673 - 677.

14. Luckemeyer-Hasse L., Schenk H. // Arch. Eisenhüttenw. 1932 – 1933. Bd 6. S. 209 – 213.
 15. Ambruster M.H., Austin I.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 1043 – 1048.
 16. Robertson W.M. // Z. Metallkunde. 1973. Bd 64. S. 436 – 440.
 17. Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаш И.Т. // Успехи физических наук. 1982. Т. 137. № 4. С. 663 – 706.
 18. Fukai Y., Sugimoto H. // Trans. Japan Inst. Metals. 1983. V. 24. P. 733 – 740.
 19. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1979. – 192 с.
 20. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Журн. физ. химии. 1979. № 9. С. 2187 – 2190.

ВОДОРОД – НЕПТУНИЙ

Нептуний образует два гидрида. Дигидрид (условная формула NpH_{2+x}) имеет г.ц.к. решетку типа флюорита с параметром от $a = 0,5343$ нм ($NpH_{2,0}$) до $a = 0,5378$ нм ($NpH_{2,42}$). Тригидрид (условная формула NpH_3) имеет гексагональную решетку с параметрами: $a = 0,377$ нм, $c = 0,671$ нм [1, 2].

Изотермы растворимости водорода в сплавах системы Np – NpH_3 изучены в работах [1, 3, 4]. На рис. 419, а – в представлены наиболее подробные и хорошо согласующиеся друг с другом сведения об изотермах растворимости по данным [1, 4]. Растворимость водорода в твердом плутонии очень мала при всех температурах и даже при 605 °С отношение H/Np в насыщенном твердом растворе составляет всего 0,04 [4]. Зависимость равновесного давления водорода над двухфазными сплавами (β -Np + NpH_2) и (γ -Np + NpH_2) описывается уравнениями:

$$\ln(Pa) = 15,05 - 13421/T \quad (364 < t, \text{ °C} < 576),$$

$$\ln(Pa) = 26,55 - 14641/T \quad (576 < t, \text{ °C} < 628),$$

а над двухфазными сплавами ($NpH_2 + NpH_3$) (при отношении H/Np = 2,85) – уравнением [4]

$$\ln(Pa) = 32,42 - 10684/T \quad (148 < t, \text{ °C} < 310).$$

Четко выраженные перегибы на изотермах растворимости при переходе от двухфазной (Np + NpH_2) к однофазной NpH_2 области точно определяют нижнюю границу области гомогенности NpH_2 . Это $NpH_{2,11}$ при температуре 364 °С и $NpH_{2,14}$ при температуре 574 °С. При более высокой температуре, когда в равновесии с NpH_2 находится γ -Np, отношение H/Np на нижней границе гомогенности уменьшается с увеличением температуры. Границы двухфазной ($NpH_2 + NpH_3$) области выявляются менее четко. Вероятно, выше 400 °С область несмешиваемости исчезает.

Проекция линий максимальной растворимости системы Np – H на плоскость температура – состав, следующая из изотерм рис. 419, а – в, приведена на рис. 419, з.

Имеющиеся сведения о равновесии в системе Np – H позволяют предложить схему p – T -диаграммы этой системы (рис. 420, а). Нептуний известен в α -, β - и γ -модификациях. Температуры аллотропических превращений равны: 281 °С ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) и 577 °С ($\beta \rightleftharpoons \gamma$). Плавится нептуний при температуре 637 °С. Аллотропическим превращениям чистого нептуния и его плавлению на p – T -диаграмме соответствуют вертикальные линии 2 – 14, 5 – 16 и 7 – 18. Если принять по аналогии с системой плутоний – водород, что водород практически не изменяет температуры аллотро-

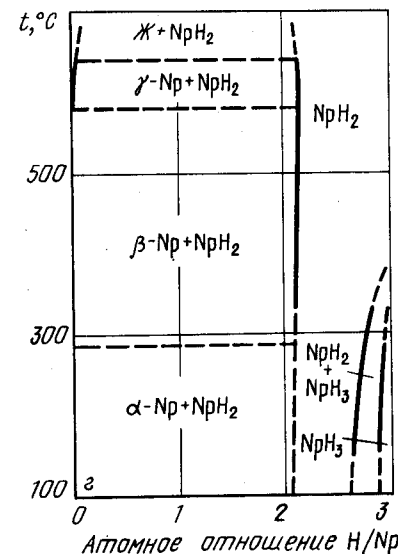
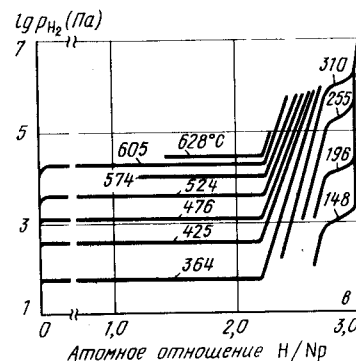
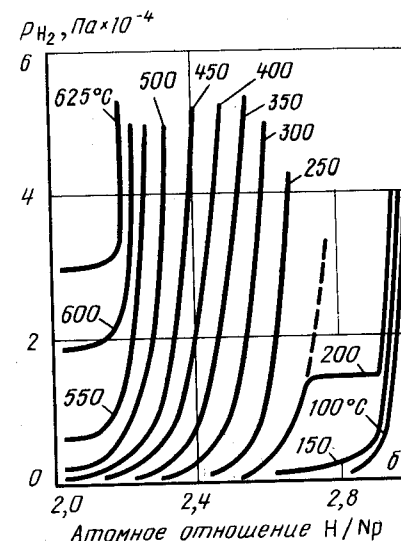
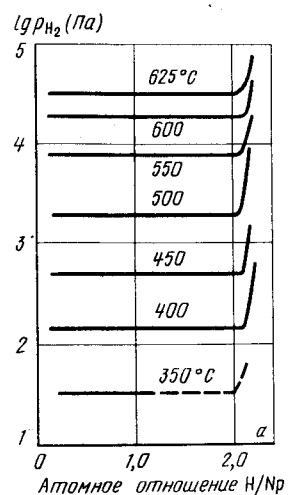


Рис. 419. Изотермы растворимости водорода в сплавах Np – NpH_2 (а), NpH_2 – NpH_3 (б) [1], Np – NpH_3 [4] (в) и проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (з) [4]

пических превращений и плавления, то линии равновесия трех конденсированных фаз 1 – 13 (α -Np \rightleftharpoons β -Np \rightleftharpoons NpH_2), 9 – 15 (β -Np \rightleftharpoons γ -Np \rightleftharpoons NpH_2) и 10 – 17 (γ -Np \rightleftharpoons NpH_2 \rightleftharpoons Ж) будут практически совпадать с линиями 2 – 14, 5 – 16 и 7 – 18. В точке 9 имеет место четырехфазное равновесие β -Np \rightleftharpoons γ -Np \rightleftharpoons NpH_2 \rightleftharpoons Г. Из этой точки, кроме уже упомянутой кривой 9 – 15, выходят кривые трехфазных равновесий: 9 – 10

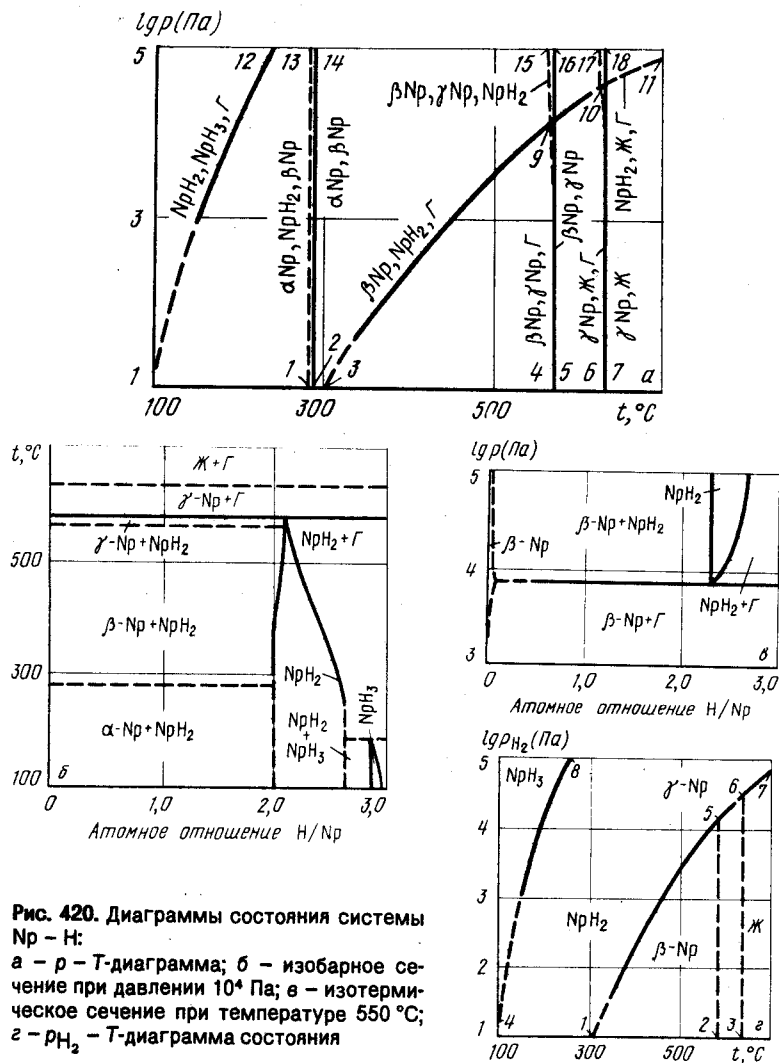


Рис. 420. Диаграммы состояния системы Np - H:
 а - p - T -диаграмма; б - изобарное сечение при давлении 10^4 Па; в - изотермическое сечение при температуре 550°C ; г - p_{H_2} - T -диаграмма состояния

(γ -Np \rightleftharpoons NpH₂ \rightleftharpoons Г), 9 - 4 (γ -Np \rightleftharpoons β -Np \rightleftharpoons Г) и 9 - 3 (β -Np \rightleftharpoons NpH₂ \rightleftharpoons Г). Последняя кривая построена по экспериментальным данным [1]. Точка 10 обозначает положение четырехфазного равновесия γ -Np \rightleftharpoons NpH₂ \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г. Из этой точки, кроме кривых 10 - 9 и 10 - 17, выходят кривые трехфазных равновесий: 10 - 11 (NpH₂ \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г) и 10 - 6 (γ -Np \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г). Точка четырехфазного равновесия α -Np \rightleftharpoons β -Np \rightleftharpoons NpH₂ \rightleftharpoons Г находится при давлении более низком, чем это обозначено на диаграмме рис. 420, а. Трехфазному равновесию NpH₃ \rightleftharpoons NpH₂ \rightleftharpoons Г соответствует кривая 8' - 12, которая на участке 150 - 200 °C построена по экспериментальным данным [1].

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Np - H при давлении 10^4 Па показано на рис. 420, б. Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 8 - 12, 1 - 13, 3 - 9, 9 - 4, 10 - 6. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 418 шесть горизонтальных безвариантных реакций. Три из них, нанесенные пунктиром, относятся к трехфазным равновесиям с участием чистых аллотропических модификаций нептуния и жидкого нептуния. При температуре 570°C (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 3 - 9 на p - T -диаграмме) на диаграмме рис. 420, б нанесена горизонталь разложения дигидрида нептуния на γ -нептуний и газ. Участвующий в этом равновесии дигидрид имеет состав NpH_{2,1}.

При температурах ниже 570°C растворимость водорода в дигидриде нептуния определена по точкам пересечения изобары $p = 10^4$ Па с изотермами рис. 419, б. При температуре 180°C (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 8 - 12 на p - T -диаграмме) тригидрид нептуния разлагается на дигидрид нептуния и газ. Участвующие в этом равновесии дигидрид и тригидрид имеют составы NpH_{2,6} и NpH_{2,85}.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Np - H при температуре 550°C показано на рис. 420, в. Изотерма $t = 550^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме только одну кривую трехфазного равновесия 3 - 9 при давлении $7 \cdot 10^3$ Па. При этом давлении на рис. 419 нанесена горизонтальная безвариантная реакция разложения дигидрида нептуния состава NpH_{2,3} на β -твердый раствор водорода в нептунии и газ.

На рис. 420, г показана p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Np - H. Ниже кривой 1 - 5 - 6 - 7 находятся области существования растворов водорода в β - и γ -нептунии, а также в жидком нептунии. Между кривыми 1 - 5 - 6 - 7 и 4 - 8 расположена область NpH₂, а левее кривой 4 - 8 - область NpH₃.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Mulford R.N.R., Wiewandt T.A. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1641 - 1645.
- Mansmann M., Wallace W.E. // J. Phys. (Paris). 1964. V. 25. P. 454 - 460.
- Mintz M.H., Hadari Z., Bixon M. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 48. P. 183 - 187.
- Ward J.W., Bartscher W., Rebizant J. // J. Less-Common Metals. 1987. V. 130. P. 431 - 439.

ВОДОРОД - ПРОТАКТИНИЙ

Система Pa - H исследована при температурах до 520°C и давлениях до 10^7 Па [1, 2]. При температурах $230 - 520^\circ\text{C}$ в системе обнаружены три твердые фазы: твердый раствор водорода в протактинии; гидрид со структурой типа MgCu₂ и областью гомогенности PaH_{1,3} - PaH_{1,7}; гидрид со структурой типа β -UH₃ и областью гомогенности PaH_{2,4} - PaH_{3,0}. При температурах ниже 230°C обнаружены также гидрид протактиния со структурой типа α -UH₃, однако условия его равновесного существования не определены, возможно, он вообще метастабилен.

Изотермы растворимости водорода в сплавах Pa - H показаны на рис. 421 [1, 2]. Как видно из рис. 421, явление гистерезиса (различия равновесного давления водорода при адсорбции и десорбции), обычное для гидридных систем при относительно низких температурах, проявляется в сплавах Pa - H особенно сильно. Гистерезис при адсорбции и десорбции связывают с остаточными механическими напряжениями, вызванными фазовыми превращениями. Эти напряжения в разной степени сохраняются в сплавах как после адсорбции, так и после десорбции. Поэтому из изотерм

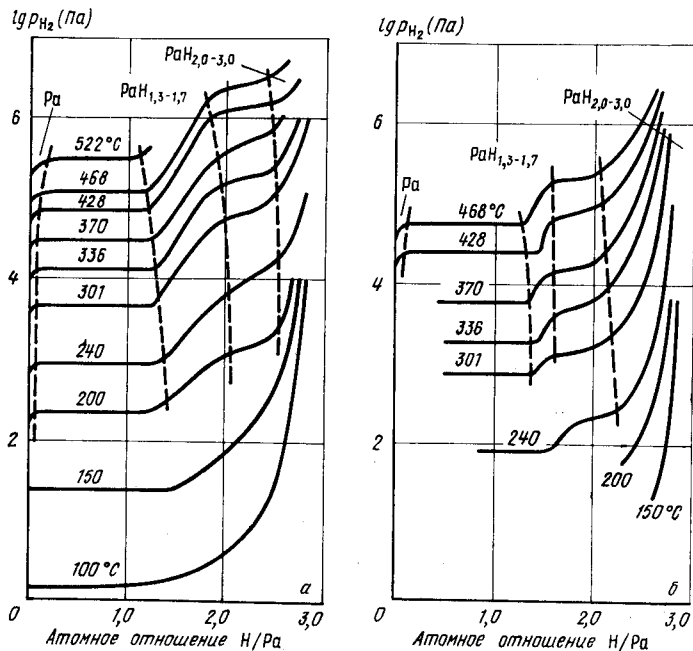


Рис. 421. Изотермы растворимости водорода в сплавах Pd – PdH₃ при адсорбции (а) и десорбции (б) [1, 2] (пунктиром обозначены границы одно- и двухфазных областей)

рис. 421, а и б не представляется возможным однозначно получить "равновесные" изотермы, т.е. изотермы сплавов, не имеющих механических напряжений. Ясно только, что последние должны занимать промежуточное значение между изотермами рис. 421, а и б.

Если равновесное давление водорода на рис. 421, а и б различны, то температурные границы растворимости водорода во всех трех твердых фазах хорошо согласуются друг с другом. Эти границы на обоих рисунках нанесены пунктиром.

Пунктирные линии на рис. 421, а и б, представляют собой проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав. Других видов равновесных диаграмм (p – T, p_{H₂} – T-диаграмм, изобарных и изотермических сечений) для рассматриваемой системы пока предложить нельзя из-за отсутствия ясности в равновесных превращениях при температурах ниже 230 °С и большого гистерезиса в процессах адсорбции-десорбции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ward J.W., Haschke J.M., Rebizont J., Bartscher W. // J. Less-Common Metals. 1984. V. 100. P. 195 – 202.
2. Haschke J.M., Ward J.M., Bartscher W. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 107. P. 159 – 177.

Различным аспектам исследования системы Pd – H посвящено более ста работ. Обзор данных по зависимости растворимости водорода в палладии от давления и температуры можно найти в монографиях и справочниках [1 – 5].

В пределах соответствия растворов водорода в палладии закону Сивертса имеет место соотношение [1]

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 3,18 + 535/T \quad [< 3 \% \text{ (ат.) H, } 0 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}]$$

При высоких температурах существует только α-твердый раствор водорода в палладии. Ниже критической точки (T_{кр} = 293 °С, p_{кр} = 19,5 · 10⁵ Па, c_{кр} = 0,29 H/Pd) [6] происходит распад твердого раствора с образованием β-фазы.

Равновесное давление водорода над двухфазной (α + β) областью равно [1]:

$$\lg p_{H_2} \text{ (Па)} = -1877/T + 9,60 \quad (0 - 250 \text{ }^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{H_2} \text{ (Па)} = -2039/T + 9,77 \quad (-78 - +175 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Изотермы растворимости водорода в палладии показаны на рис. 422 [7].

На рис. 423 представлен участок p – T-диаграммы состояния системы Pd – H. Кривая 1 – 2 трехфазного равновесия α ⇌ β ⇌ γ представляет собой проекцию поверхности, образованной изобарами-изотермами в координатах p – T-x, на плоскость p – T. Точка 2 обозначает положение критической точки (температура 293 °С,

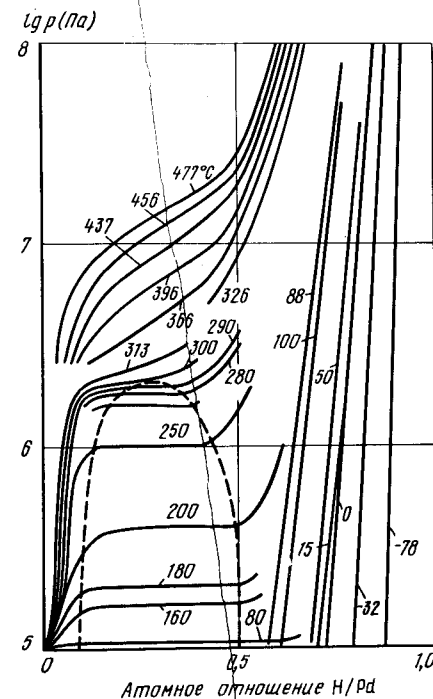


Рис. 422. Изотермы растворимости водорода в палладии [7]

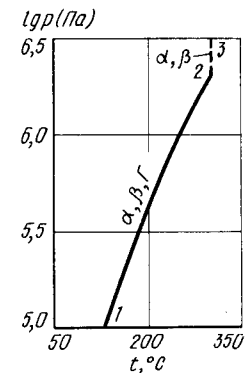


Рис. 423. p – T-диаграмма состояния системы Pd – H

давление $19,5 \cdot 10^5$ Па). Из этой точки выходит критическая кривая 2 – 3, положение которой нанесено ориентировочно. Так как последняя характеризует равновесие конденсированных фаз, то в указанных на рис. 423 пределах давления она, вероятнее всего, вертикальна.

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы Pd – H представлены на рис. 424. Изобара $p = 10^7$ Па не пересекает на p – T -диаграмме кривую трехфазного равновесия 1 – 2, поэтому на изобарном сечении рис. 424, а нет горизонталей безвариантных реакций. Фазовая граница твердого раствора и газа представляет собой изобару растворимости водорода и может быть получена как геометрическое место точек пересечения изобары $p = 10^7$ Па с изотермами рис. 422. Так как давление 10^7 Па выше равновесного давления критической точки, то на диаграмме рис. 424, а купол расслоения твердого раствора представлен полностью.

Изобара $p = 10^6$ Па пересекает на p – T -диаграмме кривую 1 – 2 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ при температуре 250 °С. При этой температуре на изобарном сечении рис. 424, б β -фаза состава $\text{PdH}_{0,48}$ разлагается на α -твердый раствор состава $\text{PdH}_{0,1}$ и газ. С увеличением температуры растворимость водорода в палладии определяется точками пересечения изобары $p = 10^6$ Па с левыми ветвями изотерм рис. 422, а растворимость водорода при более низких температурах в β -фазе – точками пересечения изобары $p = 10^6$ Па с правыми ветвями изотерм рис. 422.

На рис. 425 показано изотермическое сечение диаграммы состояния системы Pd – H при температуре 200 °С. Изотерма $t = 200$ °С пересекает на p – T -диаграмме кривую 1 – 2 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ при давлении $4 \cdot 10^5$ Па. При этом

давлении на изотермическом сечении рис. 425 β -фаза состава $\text{PdH}_{0,48}$ распадается на α -твердый раствор состава $\text{PdH}_{0,1}$ и газ. При более низких давлениях растворимость водорода в α -твердом растворе представляется левой ветвью изотермы $t = 200$ °С рис. 422, а растворимость в β -фазе при более высоком давлении – правой ветвью той же изотермы.

Если рис. 423 рассматривать без линии 2 – 3, то его можно интерпретировать как p_{H_2} – T -диаграмму состояния. Тогда левее кривой 1 – 2 будет расположена область существования β -фазы, а правее этой кривой – область существования α -твердого раствора. Выше критической точки 2 различие между фазами исчезает.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем.; под ред Б.В. Линчевского. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
2. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1975. – 128 с.
3. Lewis F.A. The Palladium Hydrogen System. – L. – N. Y.: Acad. Press, 1967. – 226 p.
4. Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. Metal Hydrides. – N. Y.: Acad. Press, 1968. – 486 p.
5. Водород в металлах / Под ред. Альфельда Г., Фелькля И. Т. I и II. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 475 с. и 430 с.
6. De Ribaupierre Y., Manchester F.S. // J. Phys. C. Solid State Phys. 1974. V. 7. P. 2126 – 2146.
7. Levine P.L., Weale K.E. // Trans. Farad. Soc. 1960. V. 56. P. 357 – 362.

ВОДОРОД – ПРАЗЕОДИМ

Празеодим образует с водородом один гидрид с областью гомогенности от PrH_2 до PrH_3 [1]. Этот гидрид имеет решетку типа флюорита, параметр которой в зависимости от состава колеблется в пределах от 0,5480 до 0,5516 нм [1].

Изотермы растворимости водорода в области составов от Pr до PrH_3 построены в работах [2 – 5]. В интервале от Pr до PrH_2 данные всех работ хорошо согласуются друг с другом.

Для равновесного давления в двухфазной (Pr + PrH_2)- области справедливы уравнения:

$$\lg p_{\text{H}_2} \text{ (Па)} = -10446/T + 12,349 \quad (600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}, [2]),$$

$$\lg p_{\text{H}_2} \text{ (Па)} = -10640/T + 12,69 \quad (900 - 1150 \text{ }^\circ\text{C}, [5]).$$

Изотермы растворимости водорода в различных интервалах температуры, давления и составов показаны на рис. 426.

Точки перегиба на изотермах рис. 426, а и б позволяют определить границы двухфазной (Pr + PrH_2)-области, а рис. 426, в двухфазной (β + β -Pr)-области. Обращает на себя внимание, что точка перегиба на изотерме $t = 1150$ °С лежит гораздо правее, чем на изотермах при более низких температурах. Это свидетельствует о повышении растворимости в PrH_2 при температурах выше ~ 1060 °С [5].

Празеодим имеет две аллотропические модификации. Низкотемпературная α -модификация переходит в высокотемпературную β -модификацию при температу-

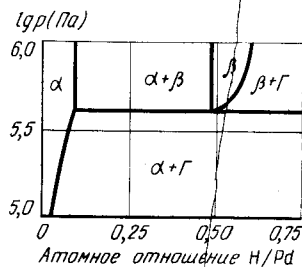
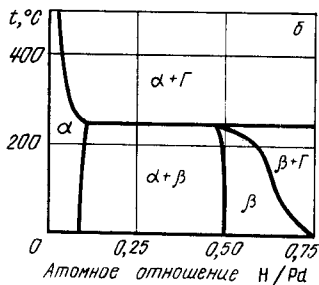
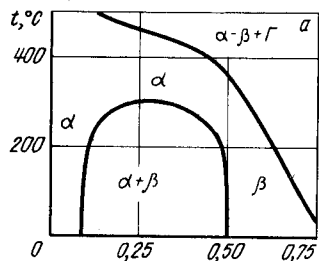


Рис. 424. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Pd – H при давлении 10^7 Па (а) и 10^6 Па (б)

Рис. 425. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Pd – H при температуре 200 °С

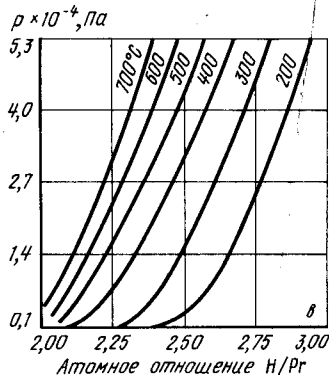
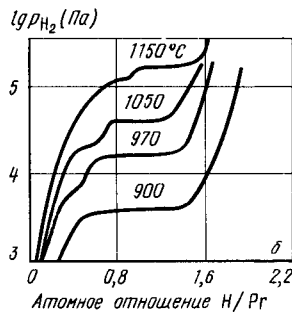
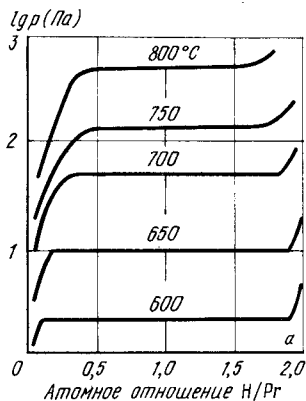


Рис. 426. Изотермы растворимости водорода в системе Pr - H в области Pr - PrH₂ (а) [2], (б) [5] и PrH₂ - PrH₃ (в) [2]

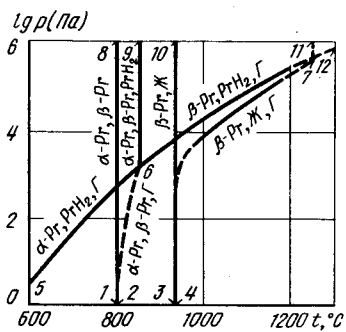
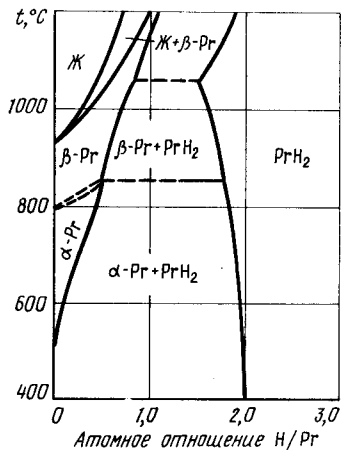


Рис. 427. Проекция линий максимальной растворимости системы Pr - PrH₃ на плоскость температура - состав [5]

Рис. 428. p - T-диаграмма состояния системы Pr - H

ре 795 ± 2 °C, плавится празеодим при температуре 931 ± 4 °C [4]. Водород увеличивает температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения до ~ 850 °C и температуру плавления до перитектической при ~ 1250 °C [5]. Проекция линий максимальной растворимости системы Pr - PrH₃ на плоскость температура - состав показана на рис. 427 [5]. Природа отмеченного на этой диаграмме перехода при температуре ~ 1060 °C остается неясной.

На p - T-диаграмме состояния системы Pr - H (рис. 428) линии 1 - 8 и 3 - 10 обозначают $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переход чистого Pr и его плавление.

Точка 6 (температура ~ 850 °C, давление $1,5 \cdot 10^3$ Па) соответствует четырехфазному равновесию $\alpha\text{-Pr} \rightleftharpoons \beta\text{-Pr} \rightleftharpoons \text{PrH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 6 - 2 равновесия $\alpha\text{-Pr} \rightleftharpoons \beta\text{-Pr} \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена ориентировочно. Она заканчивается при низких давлениях в точке $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода чистого Pr. Линия 6 - 9 равновесия конденсированных фаз $\alpha\text{-Pr} \rightleftharpoons \beta\text{-Pr} \rightleftharpoons \text{PrH}_2$ вертикальна. Кривая 5 - 6 равновесия $\alpha\text{-Pr} \rightleftharpoons \text{PrH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена по экспериментальным данным [2, 3], а кривая 6 - 7 равновесия $\beta\text{-Pr} \rightleftharpoons \text{PrH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ - по экспериментальным данным [5].

В точке 7 (температура ~ 1250 °C, давление $\sim 5 \cdot 10^5$ Па) [5] имеет место четырехфазное равновесие $\beta\text{-Pr} \rightleftharpoons \text{PrH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходит вертикальная линия 7 - 11 равновесия трех конденсированных фаз $\beta\text{-Pr} \rightleftharpoons \text{PrH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$, кривая 7 - 12 трехфазного равновесия $\text{PrH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и кривая 7 - 4 трехфазного равновесия $\beta\text{-Pr} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Последняя кривая в интервале температур 970 - 1150 °C нанесена с учетом положения площадок на изотермах рис. 426, б. Эта кривая заканчивается при низких давлениях в точке плавления чистого Pr.

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы Pr - H показаны на рис. 429.

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p - T-диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 6 - 9, 6 - 7 и 7 - 4. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 429, а

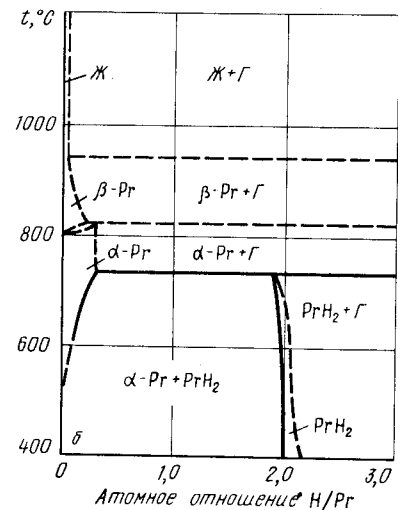
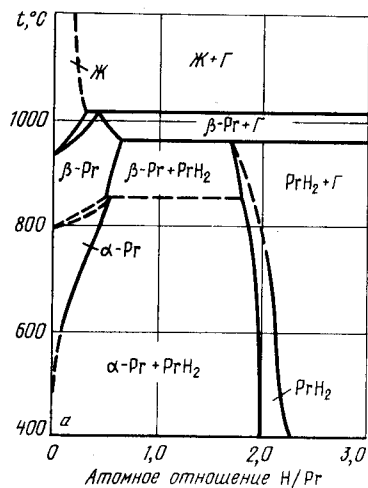


Рис. 429. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Pr - H при давлении 10^4 Па (а) и 10^2 Па (б)

три горизонтали безвариантных реакций. Перитектоидная горизонталь (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 6 – 9 на p – T -диаграмме) осталась без изменения по сравнению с диаграммой рис. 427, так как в этой реакции принимают участие только конденсированные фазы. При температуре 960 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 6 – 7 на p – T -диаграмме) дигидрид празеодима состава $\text{PrH}_{1,7}$ разлагается на твердый раствор водорода в β -Pr и газ. При низких температурах предельная растворимость водорода в PrH_2 определяется точками пересечения изобары $p = 10^4$ Па с изотермами рис. 426, в. При температуре 1010 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 7 – 4 на p – T -диаграмме) твердый раствор водорода в β -Pr разлагается на жидкость и газ.

Изобара $p = 10^2$ Па пересекает на p – T -диаграмме кривые трехфазных равновесий: 5 – 6, 2 – 6 и 4 – 7. На изобарном сечении рис. 429, б поэтому три горизонтали безвариантных реакций. При температуре 730 °С (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 5 – 6 на p – T -диаграмме) дигидрид состава $\text{PrH}_{1,9}$ разлагается на твердый раствор водорода в α -Pr и газ. Предельная растворимость водорода в PrH_2 при более низких температурах меньше, чем при давлении 10^4 Па (рис. 429, а). При 700 °С она задана точкой пересечения изобары $p = 10^2$ Па с изотермой $t = 700$ °С рис. 426, а и составляет $\text{PrH}_{1,95}$.

При температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 2 – 6 на p – T -диаграмме, на диаграмму рис. 429, б нанесена горизонталь $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения твердых растворов водорода в Pr. Это превращение происходит с выделением водорода. При температуре, лишь на немного превышающей плавление чистого Pr (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 4 – 7 на p – T -диаграмме), твердый раствор водорода в β -Pr разлагается на жидкость и газ. Содержание водорода в β -Pr и жидкости в условиях трехфазного равновесия очень мало.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Pr – H при температуре 600 °С показано на рис. 430. Изотерма $t = 600$ °С пересекает на p – T -диаграмме только одну кривую 5 – 6 трехфазного равновесия α -Pr \rightleftharpoons PrH₂ \rightleftharpoons Ж при давлении 2 Па. При этом давлении на изотермическом сечении проведена горизонталь раз-

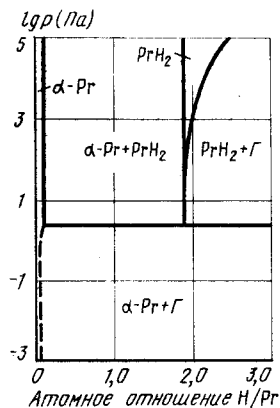


Рис. 430. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Pr – H при температуре 600 °С

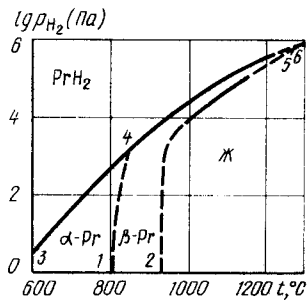


Рис. 431. p_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Pr – H ($p_{\text{общ}} \geq 10^4$ Па)

ложения PrH_2 на твердый раствор водорода в α -Pr и газ. Предельная растворимость водорода в α -Pr и PrH_2 на рис. 430 соответствует левой и правой ветвям изотермы 600 °С рис. 426, а.

На рис. 431 представлена p_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Pr – H. Выше кривых 3 – 4, 4 – 5 и 5 – 6 распложена область существования PrH_2 . Правее кривых 2 – 5 и 5 – 6 существуют жидкие растворы водорода в празеодиме. Области существования твердых растворов в α - и β -Pr ограничены кривыми 3 – 4, 4 – 1 и 1 – 4, 4 – 5, 5 – 2 соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. – М.: Metallurgia, 1975. – 295 с.
2. Mulford R.N.R., Holley C.E. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 1222 – 1226.
3. Kost W.L., Warf Y.C. // J. Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 1719 – 1726.
4. Toguchiu K., Tada M., Huang Y.C. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 88. P. 469 – 478.
5. Bischof R., Tellefsen M., Kaldis E. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 110. P. 99 – 106.

ВОДОРОД – ПЛУТОНИЙ

Плутоний имеет шесть аллотропических модификаций. α -плутоний стабилен при температуре ниже 122 °С, β -плутоний – в интервале температур 122 – 206 °С, γ -плутоний 206 – 319 °С, δ -плутоний 319 – 451 °С, δ' -плутоний 451 – 476 °С, ϵ -плутоний 476 – 639,5 °С. При температуре 639,5 °С плутоний плавится. Предполагается, что водород незначительно влияет на температуру аллотропических превращений и плавления плутония. Значения предельной растворимости водорода в плутонии приведены в табл. 44 [1, 2].

Таблица 44. Предельная растворимость водорода в плутонии

Температура, °С	Фаза	Растворимость, H/Пу	Температура, °С	Фаза	Растворимость, H/Пу
500	ϵ	0,12	700	Жидкость	0,08
600	ϵ	0,15	750	"	0,15
650	Жидкость	0,07	800	"	0,18

Из табл. 44 видно, что растворимость водорода в жидком плутонии меньше, чем в ϵ -плутонии.

Плутоний образует два гидрида с широкими областями гомогенности: α -гидрид (дигидрид) с решеткой типа флюорита и изменяющимся в зависимости от содержания водорода периодом решетки от $a = 0,5359$ до $a = 0,534$ нм и β -гидрид (тригидрид) с плотноупакованной гексагональной решеткой ($a = 0,378$ нм, $c = 0,676$ нм). α -гидрид гомогенен в области $\text{PuH}_{2-2,7}$, β -гидрид – в области $\text{PuH}_{2,8}$ [3].

Равновесное давление водорода при разложении α -гидрида составляет [2, 3]

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = 12,13 - 8265/T (500 - 800 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

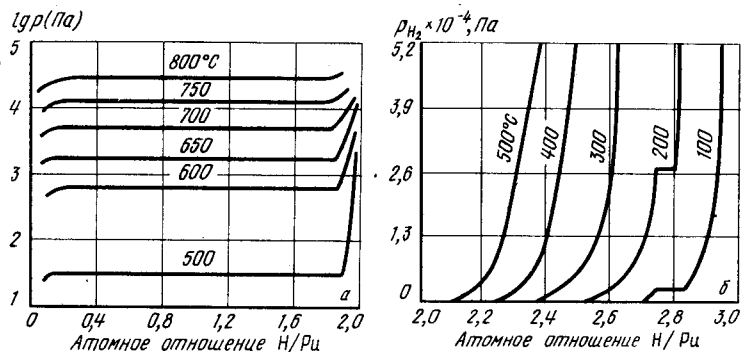


Рис. 432. Изотермы растворимости водорода в сплавах Pu - PuH_{2,00} (а) и PuH_{2,00} - PuH_{3,00} (б) [2, 3]

Изотермы растворимости водорода в сплавах Pu - PuH_{2,00} и PuH_{2,00} - PuH_{3,00} показаны на рис. 432 [2, 3]. Горизонтальные участки на изотермах рис. 432, а определяют границы двухфазной области плутоний + гидрид плутония. Положение нижней границы приведено в табл. 44, а верхняя граница определяется значениями H/Pu : 1,88 (500 °C); 1,86 (600 °C); 1,85 (700 °C); 1,80 (750 °C); 1,75 (800 °C).

Как следует из рис. 432, б, изотермы в пределах исследованных значений давления и составов PuH_{2,0} - PuH_{2,7} не имеют перегибов и горизонтальных участков, что свидетельствует о гомогенности α-гидрида плутония на этом участке диаграммы. На изотермах 100 и 200 °C в области концентрации PuH_{2,7} - PuH_{2,8} отмечена горизонтальная площадка, которая может быть объяснена равновесным сосуществованием α- и β-гидридов. При концентрации водорода выше PuH_{2,8} существует гомогенный β-гидрид. Давление водорода над находящимися в равновесии α- и

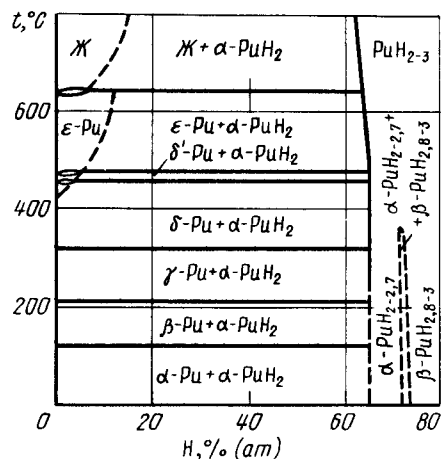


Рис. 433. Проекция линий максимальной растворимости системы Pu - H на плоскость температура - состав

β-гидридами при температуре 100 °C составляет $1,66 \cdot 10^3$ Па, а при температуре 200 °C $1,66 \cdot 10^4$ Па. Отсутствие экспериментальных данных по равновесию при давлении выше $3,32 \cdot 10^4$ Па и невысокая точность определения границ области расслоения при 100 и 200 °C вносят неопределенность в положение области расслоения на диаграмме состояния. По аналогии с другими системами переходных металлов с водородом можно полагать, что эта область имеет критическую точку при умеренных значениях температуры и давления.

Проекция линий максимальной растворимости системы Pu - H, построенная по экспериментальным данным работ [2, 3], показана на рис. 433. При построении диаграммы рис. 433 принято, что водород не влияет на температуру аллотропических превращений, критическая точка расслоения α- и β-гидридов нанесена на диаграмму условно.

На рис. 434 представлена ориентировочная p - T-диаграмма состояния системы Pu - H. При температурах до 800 °C давление пара над чистым плутонием гораздо ниже 10^{-3} Па, поэтому на рис. 434 нет линий, относящихся к равновесию чистого плутония с газом. По этой же причине принято, что равновесное давление над гидридными фазами в этой системе равно парциальному давлению водорода, т.е. содержанием плутония в газовой фазе можно пренебречь.

На p - T-диаграмме трехфазному равновесию различных аллотропических модификаций плутония с α-гидридом и газом соответствуют кривые 2 - 8, 8 - 9, 9 - 10, 10 - 11 и 11 - 12. Кривая трехфазного равновесия α-Pu ⇌ α-PuH₂ ⇌ Γ лежит при давлении ниже 10^{-3} Па. Трехфазная реакция Ж ⇌ α-PuH₂ ⇌ Γ обозначена кривой 12 - 13. В точках 8, 9, 10, 11, 12 имеют место четырехфазные равновесия гидрида α-PuH₂ и газа с двумя сопряженными по температуре модификациями плутония (например, в точке 8 четырехфазное равновесие α-Pu ⇌ β-Pu ⇌ α-PuH₂ ⇌ Γ и т.д.). Положение этих точек на p - T-диаграмме определено пересечением вертикальных линий равновесия конденсированных фаз с кривой 2 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13. Последняя кривая на участке 500 - 900 °C построена по экспериментальным дан-

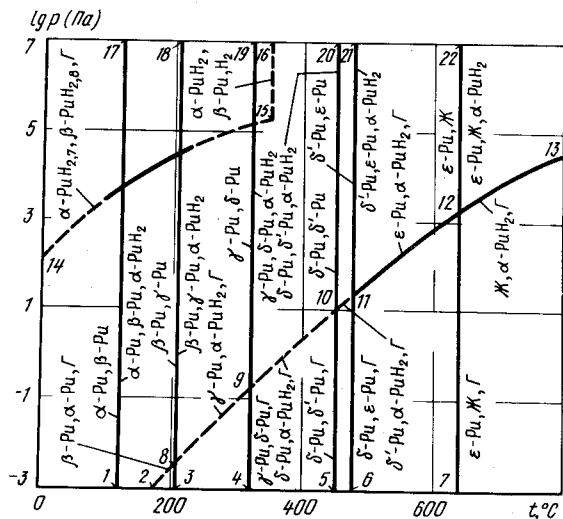


Рис. 434. p - T-диаграмма состояния системы Pu - H

ным работы [2], а при более низких температурах – экстраполяцией этих данных. Из каждой из перечисленных выше точек четырехфазного равновесия выходят четыре кривые трехфазных равновесий: две кривые равновесия с участием газа и α -PuH₂, одна кривая равновесия двух сопряженных модификаций плутония с газом и одна кривая равновесия двух сопряженных модификаций плутония с гидридом α -PuH₂. Так как водород практически не влияет на температуру плавления и температуру аллотропических превращений плутония, то последние две кривые на диаграмме рис. 434 сливаются с кривыми фазовых превращений чистого плутония.

Таким образом, кривая 4 – 9 представляет как равновесие γ ↔ δ -превращение чистого плутония, так и трехфазную реакцию γ -Pu ↔ δ -Pu ↔ Г, а кривая 9 – 19 – равновесие γ ↔ δ -превращение чистого плутония и трехфазную реакцию γ -Pu ↔ δ -Pu ↔ α -PuH₂ и т.д.

Расщепление α - и β -гидридов плутония характеризуется на p – T -диаграмме двумя кривыми. Кривая 14 – 15 трехфазного равновесия α -PuH₂ ↔ β -PuH₂ ↔ Г на участке

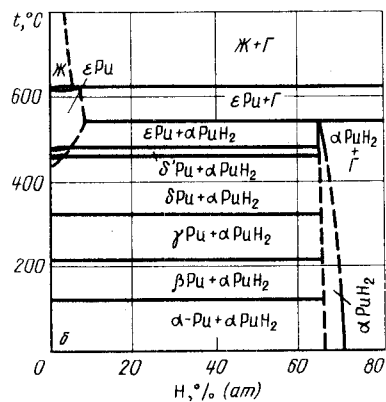
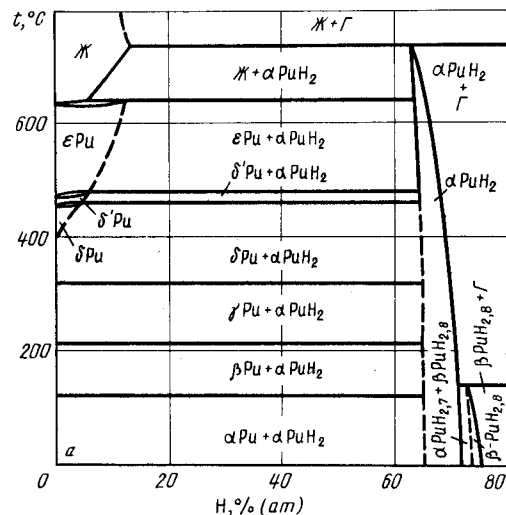


Рис. 435. Изобарные сечения диаграммы состояния системы PuH при давлении 10⁴ Па (а) и 10² Па (б)

100 – 200 °С построена по экспериментальным данным работы [3]. Критическая кривая 15 – 16 равновесия α -PuH₂ ↔ β -PuH₂ обозначена на диаграмме ориентировочно.

Изобарные сечения диаграммы состояния системы Pu – H показаны на рис. 435. Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p – T -диаграмме кривые трехфазных равновесий: 1 – 17, 14 – 15, 8 – 18, 9 – 19, 10 – 20, 11 – 21, 12 – 22 и 12 – 23, поэтому на диаграмме рис. 435, а восемь горизонталей трехфазных реакций. Шесть из них, представляющие равновесие различных аллотропических модификаций плутония с α -гидридом, имеют те же температуры и составы равновесных фаз, что и на диаграмме рис. 433, так как давление 10⁴ Па выше равновесного давления над конденсированными фазами в этом участке системы. При температуре 720 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 12 – 13 на p – T -диаграмме) β -PuH₂ разлагается на жидкость и газ. Жидкость содержит при этом ~ 13 % (ат.) водорода. При температуре 140 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 14 – 15 на p – T -диаграмме) β -PuH_{2,8} разлагается на α -PuH_{2,7} и газ. Максимальное содержание водорода в α -гидриде плутония изменяется с уменьшением температуры от 720 до 140 °С с α -PuH₂ до α -PuH_{2,7}. Положение кривой максимальной растворимости водорода в α -гидриде задается точками пересечения изобары $p = 10^4$ Па с изотермами рис. 432, б. При температуре ниже 140 °С существует узкая двухфазная область α -PuH_{2,7} + β -PuH_{2,8}. С уменьшением температуры растворимость водорода в β -гидриде увеличивается и при 100 °С она равна PuH_{2,87}.

Изобара $p = 10^2$ Па пересекает на p – T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 1 – 17, 8 – 18, 9 – 19, 10 – 20, 11 – 21, 11 – 12 и 7 – 12. На изобарном сечении рис. 435, б семь горизонталей трехфазных равновесий. До температуры 540 °С условия равновесия различных аллотропических модификаций плутония с α -гидридом такие же, как на диаграммах рис. 432 и 435, б. При температуре 540 °С (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 11 – 12 на p – T -диаграмме) α -гидрид плутония разлагается на газ и ϵ -твердый раствор, содержащий ~ 9 % (ат.) H. При температуре ~ 640 °С ϵ -твердый раствор разлагается на жидкость и газ. Изобара $p = 10^2$ Па на p – T -диаграмме не пересекает кривую 14 – 15. Это свидетельствует

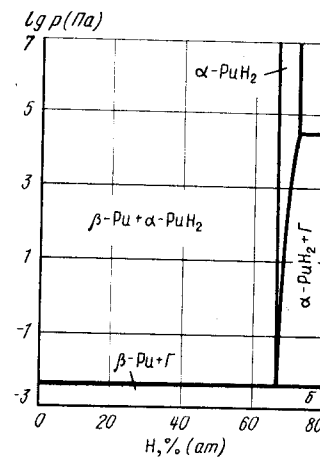
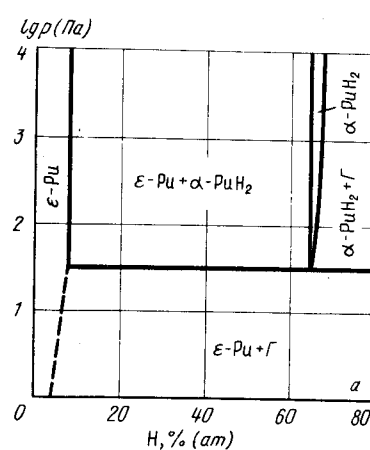


Рис. 436. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Pu – H при температуре 500 °С (а) и 200 °С (б)

увет о том, что при давлении 10^2 Па при температуре выше 0°C расслоения гидридов происходить не будет. Максимальная растворимость водорода в α -гидриде при температуре 100°C не превышает состава, отвечающего формуле $\text{PuH}_{2,7}$.

Изотермические сечения диаграммы состояния системы $\text{Pu} - \text{H}$ показаны на рис. 436.

Изотерма $t = 500^\circ\text{C}$ пересекает на $p - T$ -диаграмме всего одну кривую 11 - 12 трехфазного равновесия $\epsilon \rightleftharpoons \alpha\text{-PuH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ при давлении $\sim 0,3$ Па. При этом давлении на рис. 436, а отмечена реакция разложения α -гидрида на газ и ϵ -твердый раствор. В условиях трехфазного равновесия гидрид плутония содержит $\sim 66\%$ (ат.) Н. Увеличение давления до 10^4 Па приводит к очень незначительному расширению области гомогенности $\alpha\text{-PuH}_2$. ϵ -твердый раствор в условиях равновесия содержит $\sim 8\%$ (ат.) Н. С уменьшением давления максимальное содержание в нем водорода уменьшается.

Изотерма $t = 200^\circ\text{C}$ пересекает на $p - T$ -диаграмме кривые трехфазных равновесий 14 - 15 и 2 - 8. Горизонталь трехфазного равновесия двух гидридов плутония с газом обозначена на рис. 436, б при давлении $\sim 2,5 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 200^\circ\text{C}$ с кривой 14 - 15 на $p - T$ -диаграмме и горизонтальная площадка на изотерме $t = 200^\circ\text{C}$ рис. 432). Состав равновесных гидридов в этих условиях определяется положением площадки на изотерме $t = 200^\circ\text{C}$ рис. 432: α -гидрид содержит $\sim 73\%$, а β -гидрид $\sim 74\%$ (ат.) Н. При давлении $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 200^\circ\text{C}$ с кривой 2 - 8 на $p - T$ -диаграмме) α -гидрид, содержащий 66% (ат.) Н, разлагается на β -твердый раствор и газ.

На рис. 437 показана $p_{\text{H}_2} - T$ -диаграмма состояния системы $\text{Pu} - \text{H}$. Области

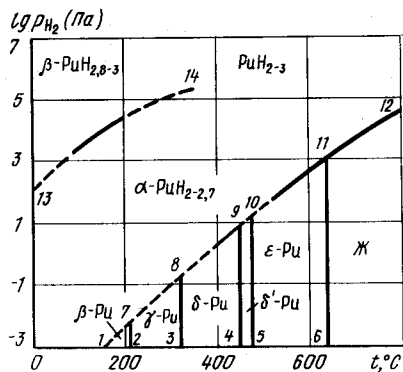


Рис. 437. $p_{\text{H}_2} - T$ -диаграмма состояния системы $\text{Pu} - \text{H}$ ($p_{\text{общ}} \geq 10^7$ Па)

существования растворов водорода в различных аллотропических модификациях плутония отделены друг от друга вертикальными линиями. Сверху эти области ограничены кривой 1 - 7 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12. Выше этой кривой существует гидрид плутония. Область гидрида плутония разделена кривой 13 - 14 на два участка. Ниже кривой 13 - 14 существует α -гидрид, а выше β -гидрид. В точке 14 различие между гидридами исчезает и при более высоких температурах существует одна гомогенная фаза PuH_{2-3} .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. Metal Hydrides. - N. Y.-L.: Acad. Press, 1968. - 486 p.
2. Mulford R.N.R., Sturdy C.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 3449 - 3452.
3. Mulford R.N.R., Sturdy C.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 3897 - 3901.

ВОДОРОД - СКАНДИЙ

Водород в значительных количествах растворяется в твердом скандии и образует с ним два гидрида. Дигидрид скандия (условная формула ScH_2) обладает кубической решеткой типа флюорита с параметром $a = 0,4783$ нм [1].

Тригидрид скандия (условная формула ScH_3) обладает гексагональной плотнупакованной решеткой и существует только при высоком ($10^8 - 10^9$ Па) давлении водорода [2].

Растворимость водорода в скандии выражается уравнением [5]

$$\lg c_{\text{H}} [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 3,56 + 4700/T [600 - 1050^\circ\text{C}, < 5\% \text{ (ат.) H}].$$

Предельная растворимость водорода в скандии [5]

$$\lg c_{\text{H}, \text{max}} [\% \text{ (ат.)}] = 1,7 - 132/T (600 - 1050^\circ\text{C}).$$

Изотермы растворимости водорода в скандии до давления 10^5 Па построены в интервале температур $800 - 1100^\circ\text{C}$ в работах [3, 4] и в интервале температур $600 - 1052^\circ\text{C}$ в работе [5]. На рис. 438 приведены данные более поздней работы [5]. Зависимость равновесного давления водорода от температуры над двухфазными сплавами $\text{Sc} + \text{ScH}_2$ выражается уравнением [5]

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = -10490/T + 12,60 (600 - 1050^\circ\text{C}).$$

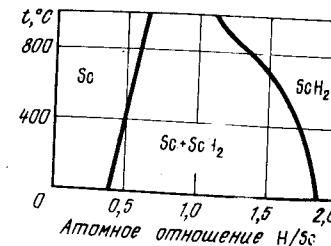
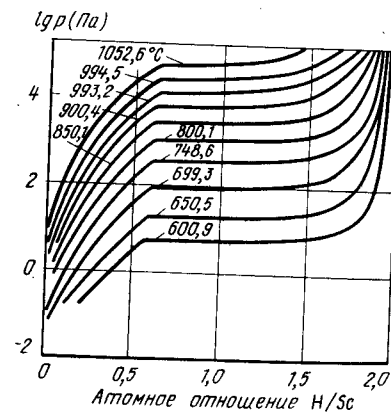


Рис. 438. Изотермы растворимости водорода в скандии [5]

Рис. 439. Проекция линий максимальной растворимости системы $\text{Sc} - \text{H}$ на плоскость температура - состав

Положение границы однофазной области твердого раствора водорода в скандии и двухфазной области ($Sc + ScH_2$) определено в работах [3, 5, 6] практически одинаковым. Однако в положении границы ($Sc + ScH_2$)-области с областью ScH_2 имеются существенные расхождения. Например, при температуре 900 °C эта граница, по данным [5], отвечает составу $ScH_{1,07}$, а по данным [4], $ScH_{1,30}$. Это несоответствие вызвано, очевидно, отсутствием резкого перегиба на правых частях изотерм растворимости водорода (рис. 438).

Обобщенные данные [3 – 6] по положению этой границы нанесены на проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 439).

участок p - T -диаграммы состояния системы $Sc - H$ в интервале температуры 0 – 1250 °C и давления $1 - 10^{10}$ Па показан на рис. 440. Кривая 2 – 3 обозначает равновесное давление пара над скандием [7]. Так как давление пара над скандием очень

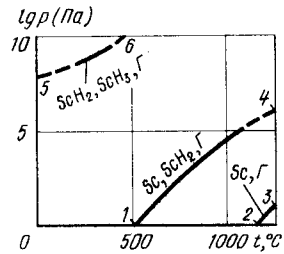


Рис. 440. p - T -диаграмма состояния системы $Sc - H$

мало по сравнению с давлением водорода над гидридами скандия, то общее давление газа над последними принято равным парциальному давлению водорода. Кривая 1–4 на рис. 440, построенная по экспериментальным данным [5], соответствует трехфазному равновесию $Sc \rightleftharpoons ScH_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Для построения кривой 5 – 6 трехфазного равновесия $ScH_2 \rightleftharpoons ScH_3 \rightleftharpoons \Gamma$ использованы экспериментальные данные работы [2].

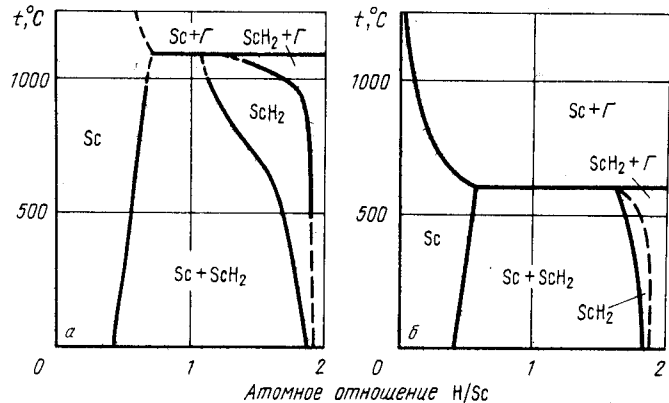


Рис. 441. Изобарные сечения диаграммы состояния системы $Sc - H$ при давлении 10^5 Па (а) и 10 Па (б)

Изобарные сечения диаграммы состояния системы $Sc - H$ при давлениях 10^5 и 10 Па показаны на рис. 441.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривую 1–4 при температуре 1100 °C. При этой температуре на изобарном сечении рис. 441, а дигидрид скандия состава $ScH_{1,1}$ разлагается на твердый раствор водорода в скандии состава $ScH_{0,7}$ и газ. Границы двухфазной области $Sc + ScH_2$ на рис. 439 и 441, а полностью совпадают, а максимальная растворимость водорода в дигидриде скандия определена точками пересечения изобары $p = 10^5$ Па с изотермами рис. 438.

Изобара $p = 10$ Па пересекает кривую 1 – 4 на p - T -диаграмме при температуре

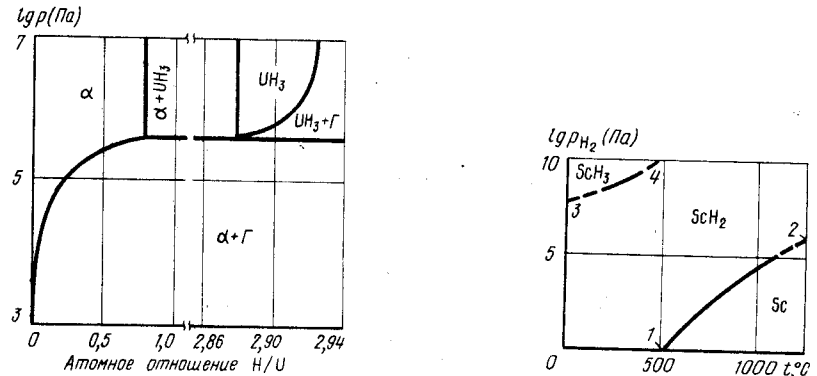


Рис. 442. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $Sc - H$ при температуре 800 °C

Рис. 443. p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы $Sc - H$ ($p_{общ} \geq 10^{10}$ Па)

580 °C. На изобарном сечении при давлении 10 Па (рис. 441, б) при температуре 580 °C дигидрид скандия состава $ScH_{1,7}$ разлагается на твердый раствор водорода в скандии состава $ScH_{0,6}$ и газ. При температуре выше 580 °C растворимость водорода в твердом растворе определяется точками пересечения изобары $p = 10$ Па с левыми ветвями изотерм рис. 438, а при температуре ниже 580 °C растворимость водорода в дигидриде скандия нанесена ориентировочно. Очевидно, что при одинаковых температурах она ниже, чем на рис. 441, а, т.е. область гомогенности дигирида скандия при температуре ниже 580 °C более узкая, чем на рис. 441, а.

Характерное изотермическое сечение диаграммы состояния системы $Sc - H$ показано на рис. 442. Изотерма $t = 800$ °C пересекает на p - T -диаграмме кривую 1 – 4 при давлении 10^3 Па. При этом давлении на изотермическом сечении рис. 442 нанесена горизонталь безвариантной реакции разложения дигирида скандия состава $ScH_{1,15}$ на твердый раствор водорода в скандии состава $ScH_{0,55}$ и газ. При давлении ниже 10^3 Па растворимость водорода в твердом растворе представляет собой левую ветвь изотермы $t = 800$ °C рис. 438, а при давлении выше 10^3 Па растворимость водорода в дигидриде скандия представляет собой правую ветвь той же изотермы.

На рис. 443 показан участок p_{H_2} - T -диаграммы состояния системы $Sc - H$. Ниже кривой 1 – 2 находится область существования твердого раствора водорода в скандии, между кривыми 1 – 2 и 3 – 4 – область существования дигирида скандия и выше кривой 3 – 4 – область существования тригирида скандия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. McCuire J.C., Kempter C.P. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 1584–1585.
2. Башкин И.О., Понятовский Е.Г., Кост М.Е. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 9. С. 1615 – 1616.
3. Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. Metal Hydrides. – N.Y. – L.: Acad. Press, 1968. – 486 p.
4. Beck R.L. // USAEC, 1961. Report № 10. – 126 p.
5. Lieberman M.L., Wahlbeck P.G. // J. Phys. Chem. 1964. V. 69. P. 3514 – 3519.
6. Lundin С.Е. В сб. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. – М.: Наука, 1973. С. 159 – 163.
7. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. – М.: Наука, 1961. – 396 с.

Справочное издание

ЮРИЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ ЛЕВИНСКИЙ

$p - T - x$ -Диаграммы состояния двойных металлических систем

КНИГА 1

Редактор **А.В. Супов**

Художественный редактор **А.А. Якубенко**

Технический редактор **Е.К. Астафьева**

Корректор **И.Д. Король**

Подписано в печать 29.06.90

T-10231

ИБ № 3170
Формат издания 60 x 88 1/16

Бумага офсетная № 2

Печать офсетная

Усл. печ. л. 24,5

Усл. кр.-отт. 24,5

Уч.-изд. л. 29,25

Тираж 1310 экз.

Заказ 610

Цена 1 р. 90 к.

Изд. № 1474

Набрано в издательстве "Металлургия"
оператором **О.Н. Прохоровой**

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 8
при Государственном комитете СССР
по печати 101898, г. Москва, Хохловский пер., д. 7