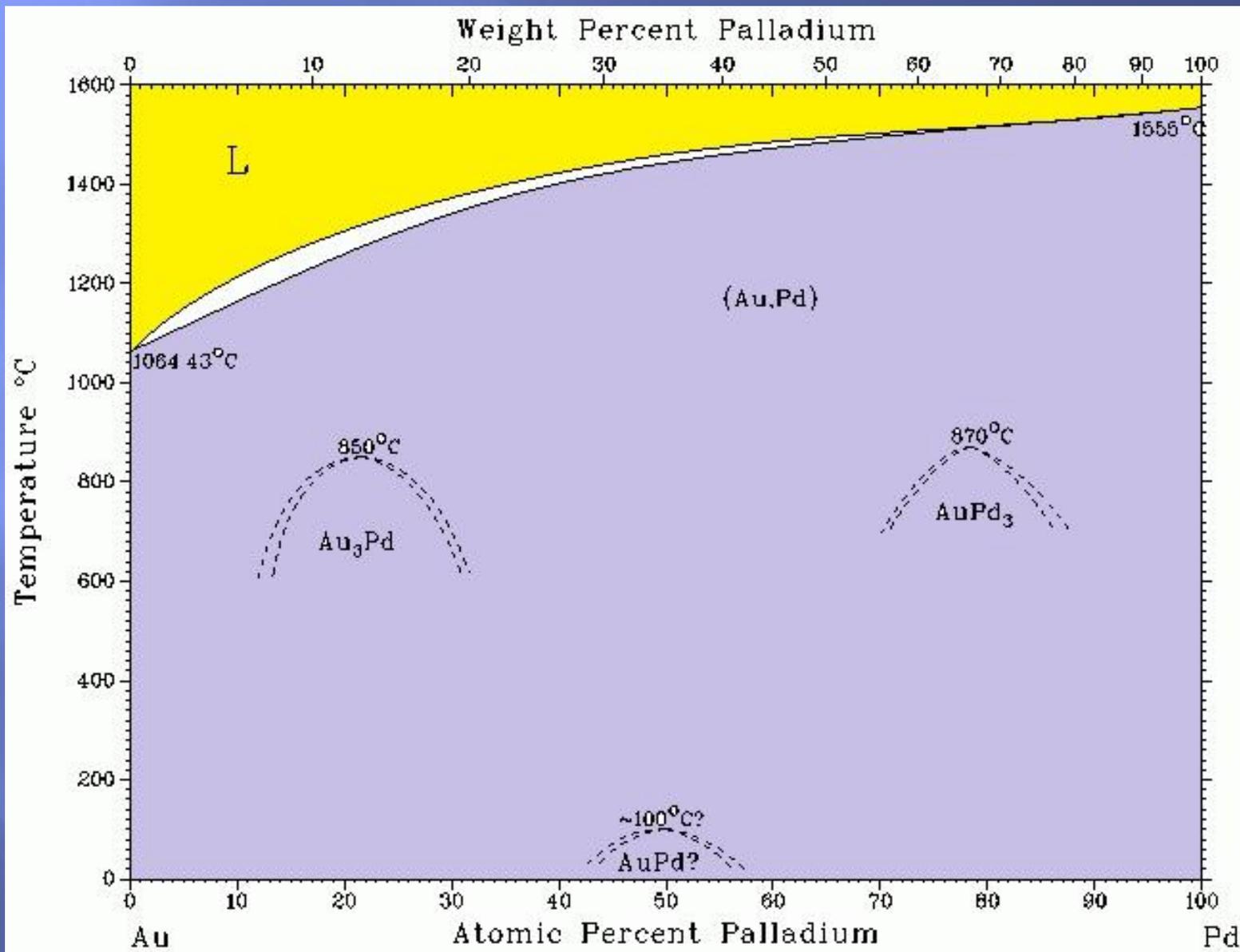


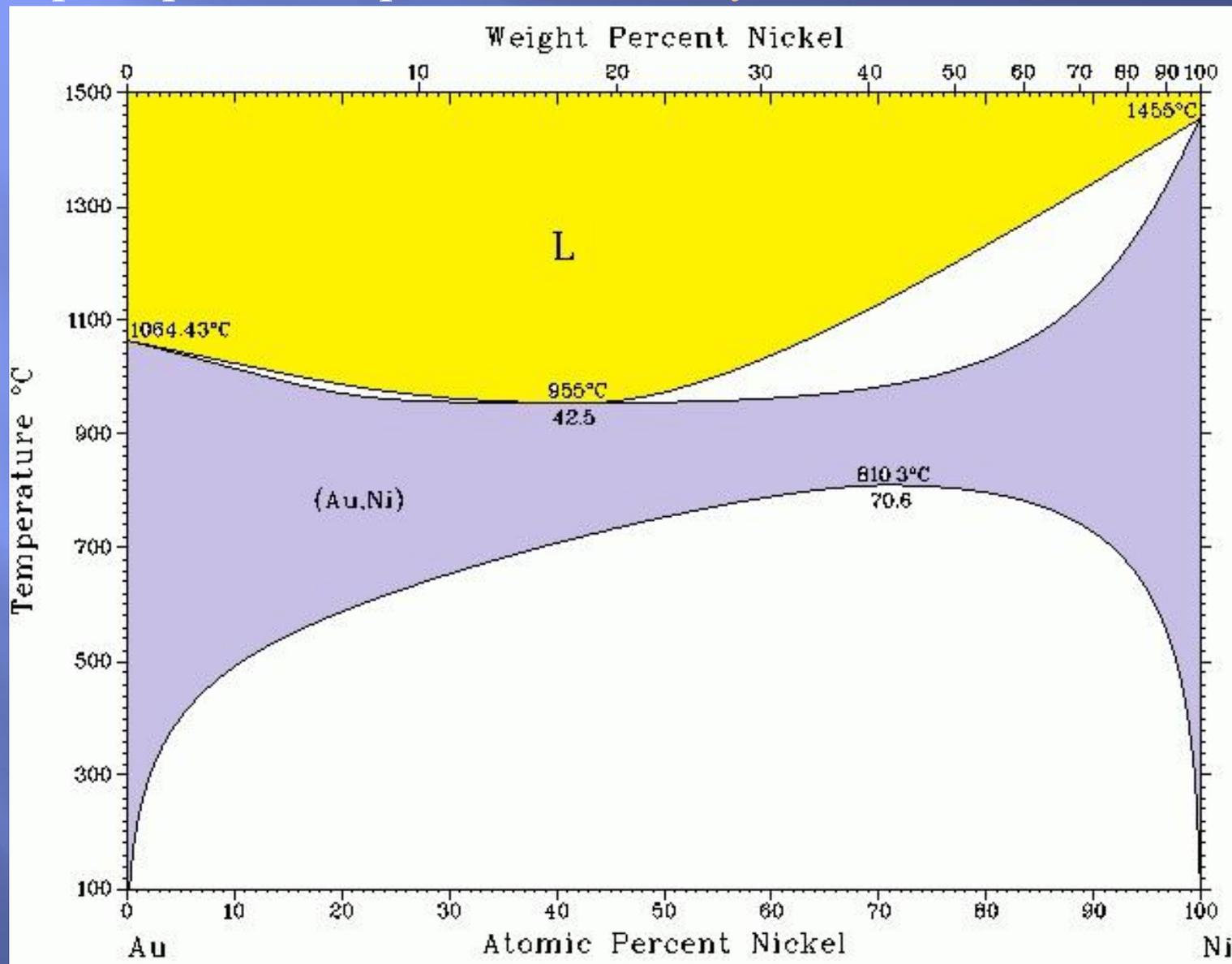
# Непрерывные твердые растворы случай без точек конгруэнтного плавления



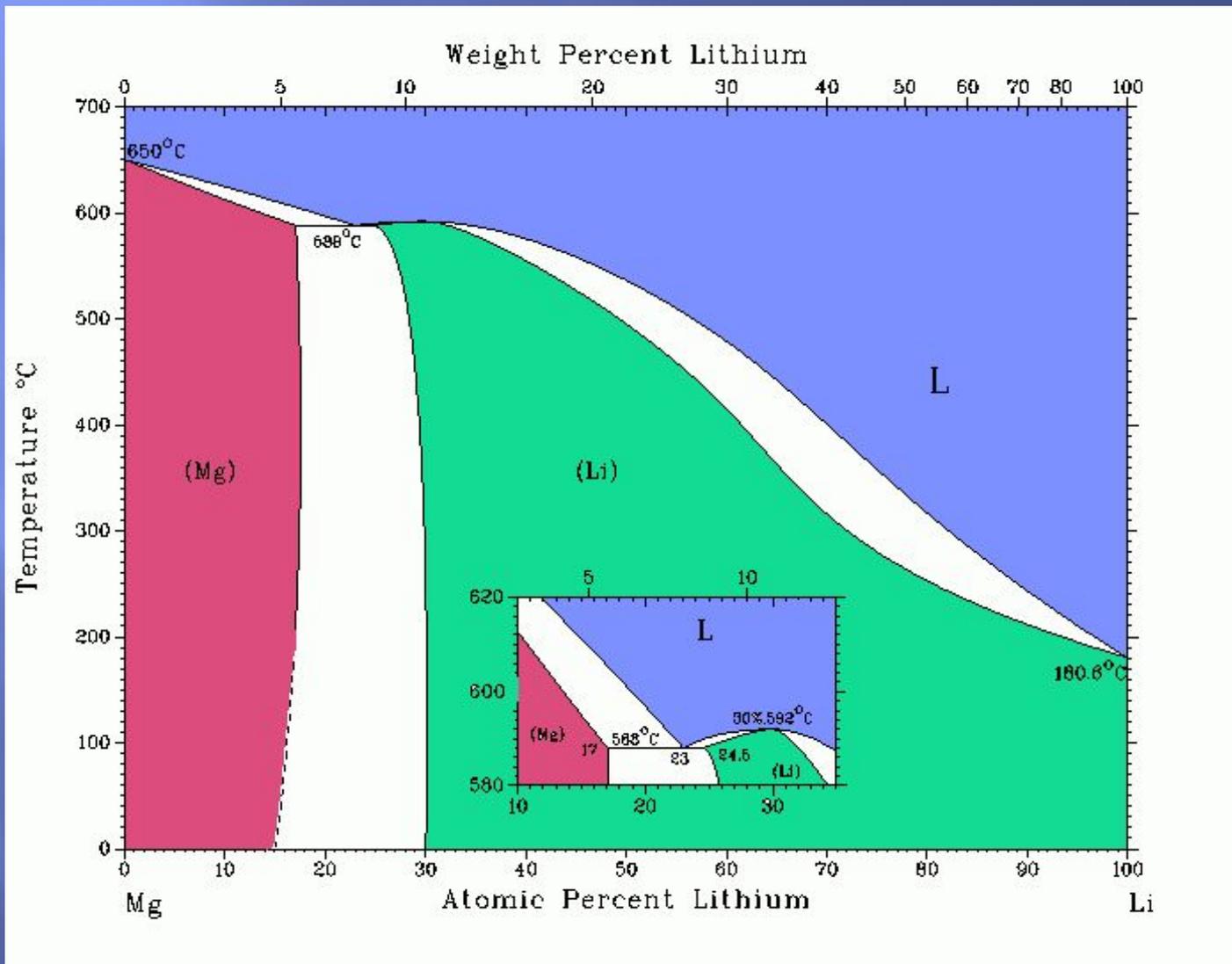
# Требования к компонентам, при соблюдении которых возможно образование НТР:

- ▣ - близость в характере химических связей в твердых фазах  $A$  и  $B$ ; если компоненты – простые вещества, – то близость электронного строения атомов  $A$  и  $B$ ;
- ▣ - размерный фактор: разница в параметрах кристаллической решетки фаз  $A$  и  $B$  – не должна превышать 8-12% (иногда – до 15%); если  $A$  и  $B$  простые вещества, то можно говорить о необходимости соответствия *атомных радиусов элементов* в пределах 8-12 %;
- ▣ - кристаллические решетки фаз  $A$  и  $B$  должны быть **ОДИНАКОВОГО ТИПА** (возможны некоторые редкие исключения.).

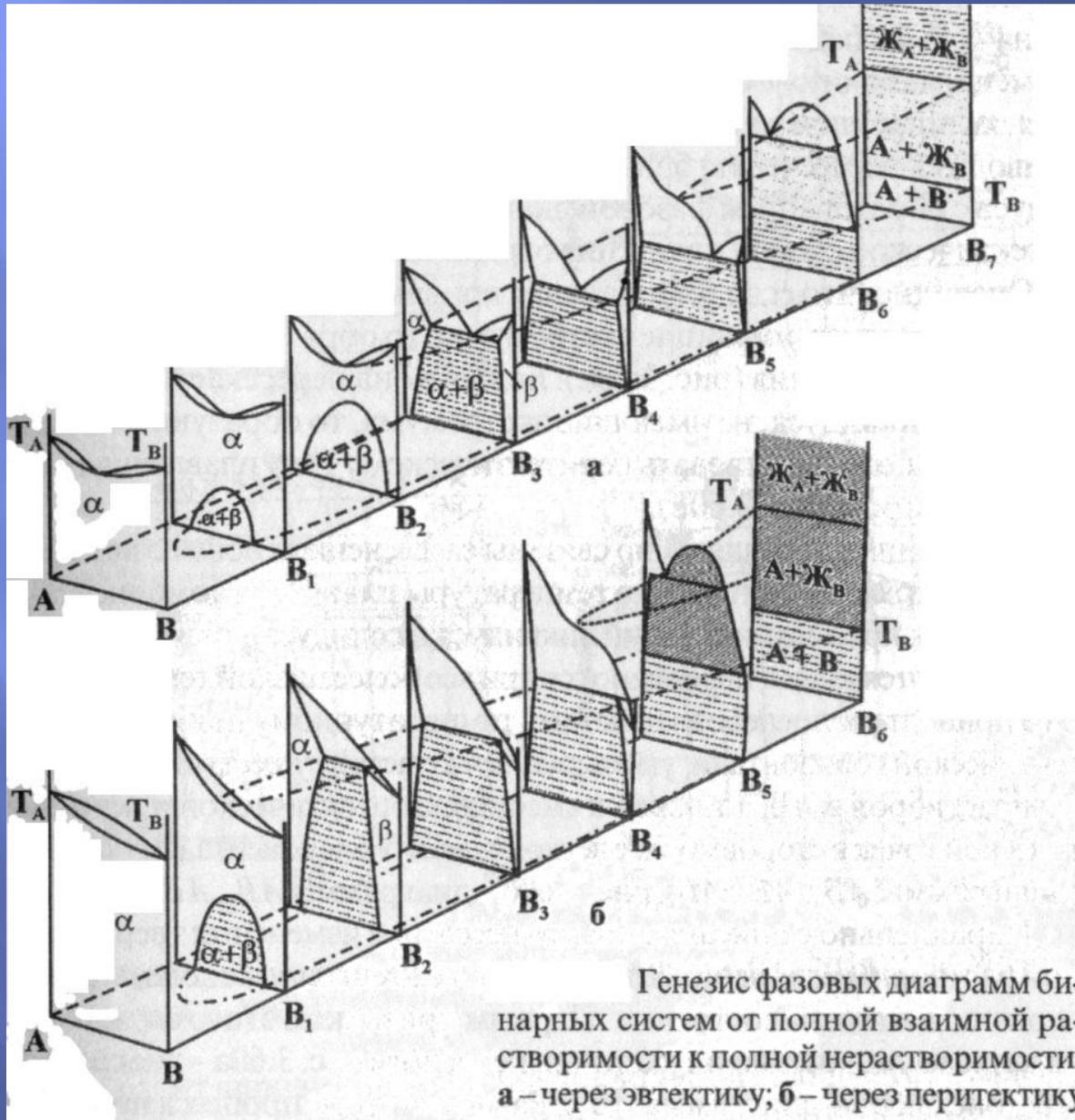
# Непрерывные твердые растворы: пример $T$ - $x$ диаграммы с **минимумом** точки плавления



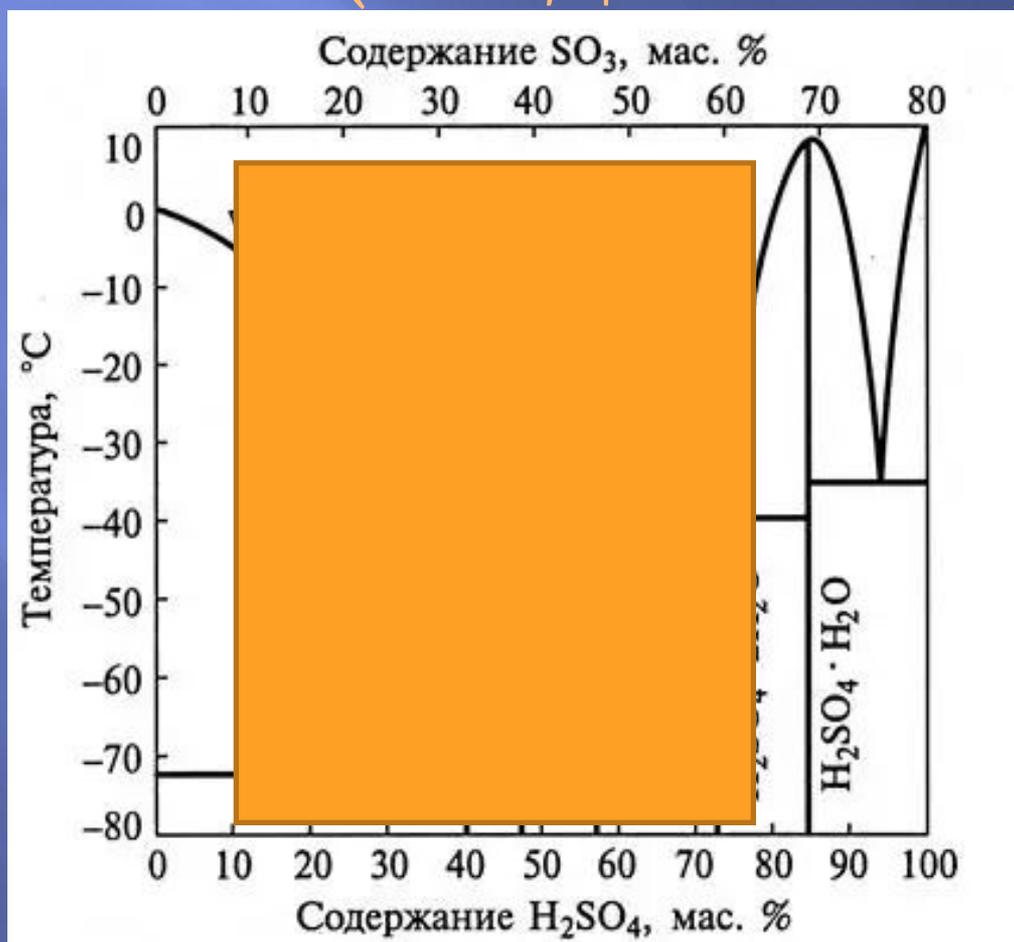
# Широкогетогенные твердые растворы: пример $T$ - $x$ диаграммы с максимумом точки плавления



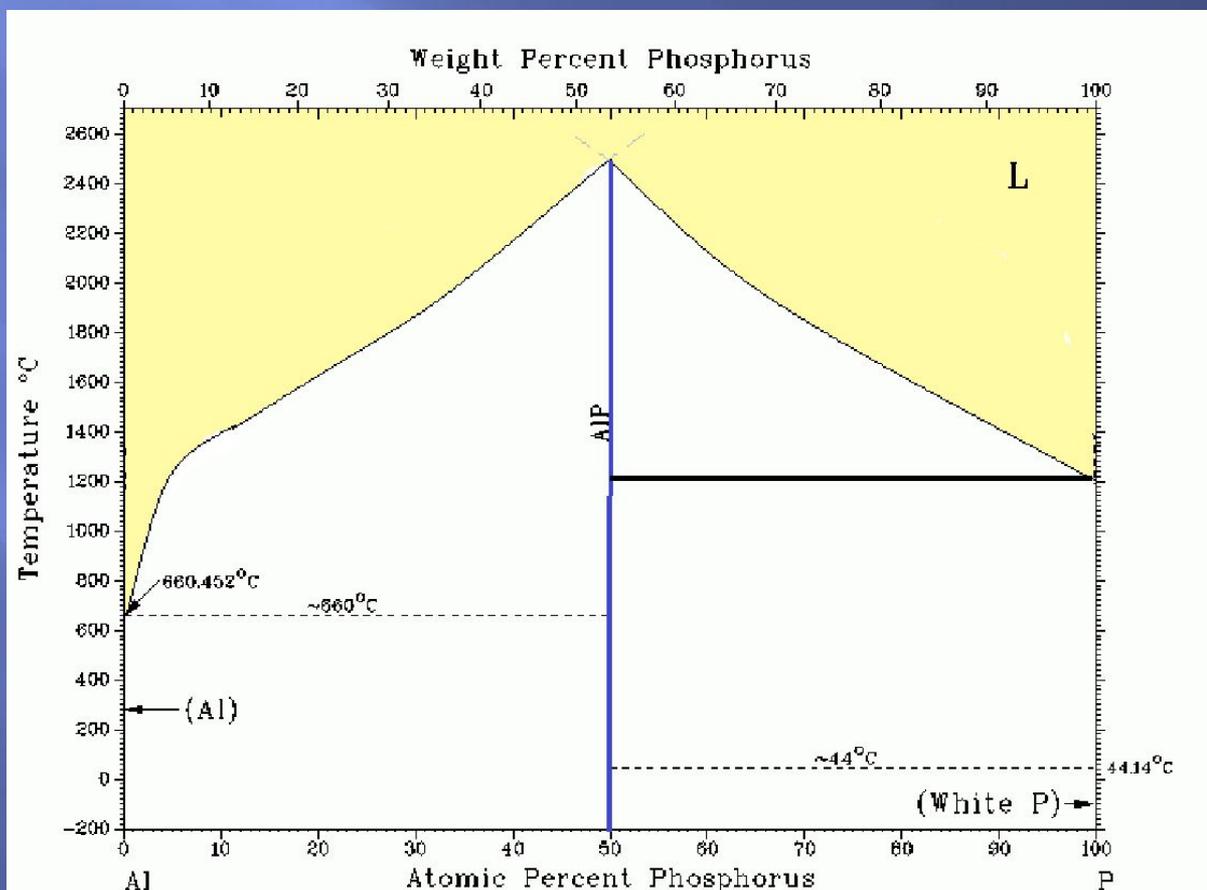
Генезис ФД от полной нерастворимости (во всех агрегатных состояниях) к полной растворимости (или наоборот – с какого края рассматривать)



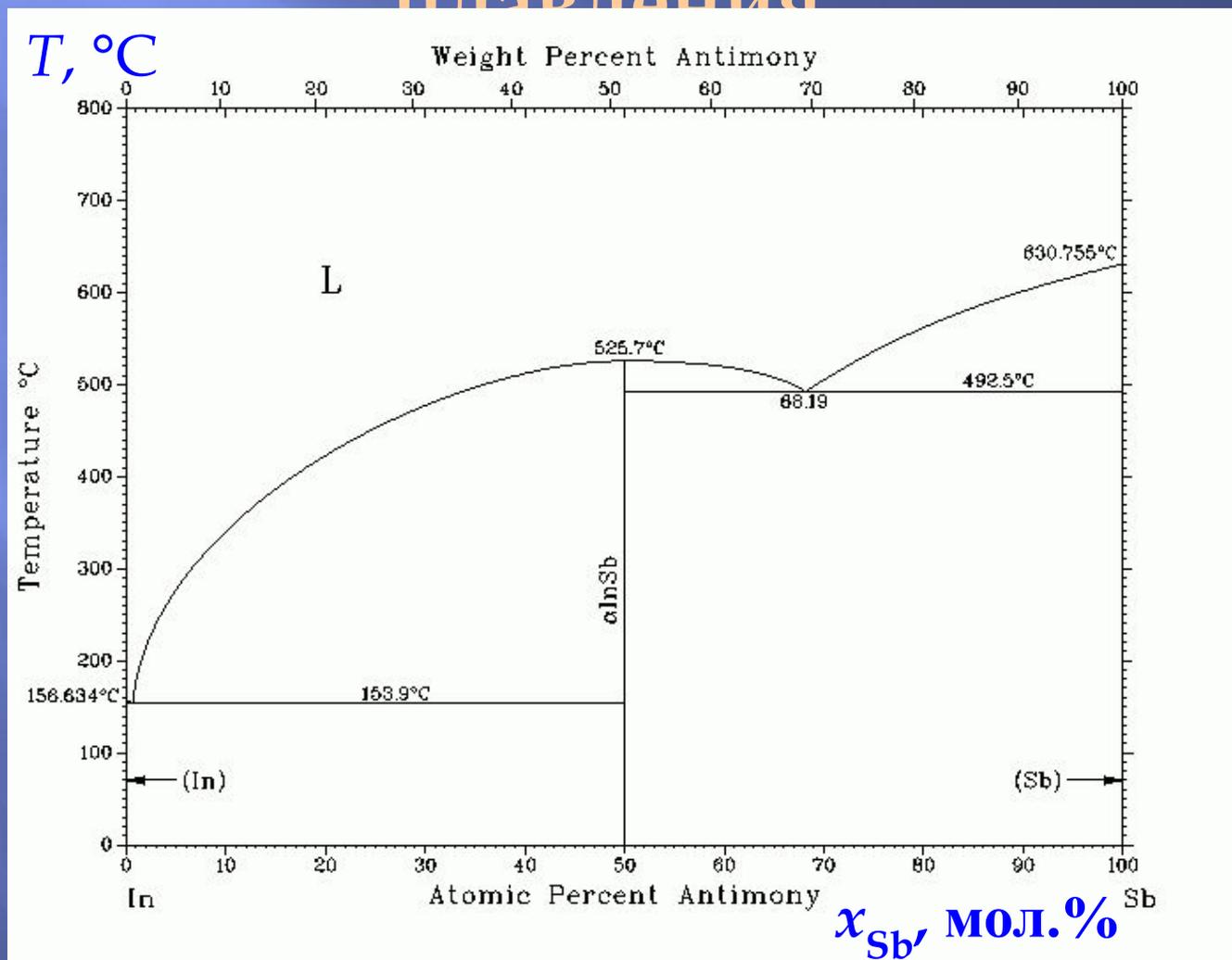
# ДИАГРАММЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ (СОЕДИНЕНИЙ)



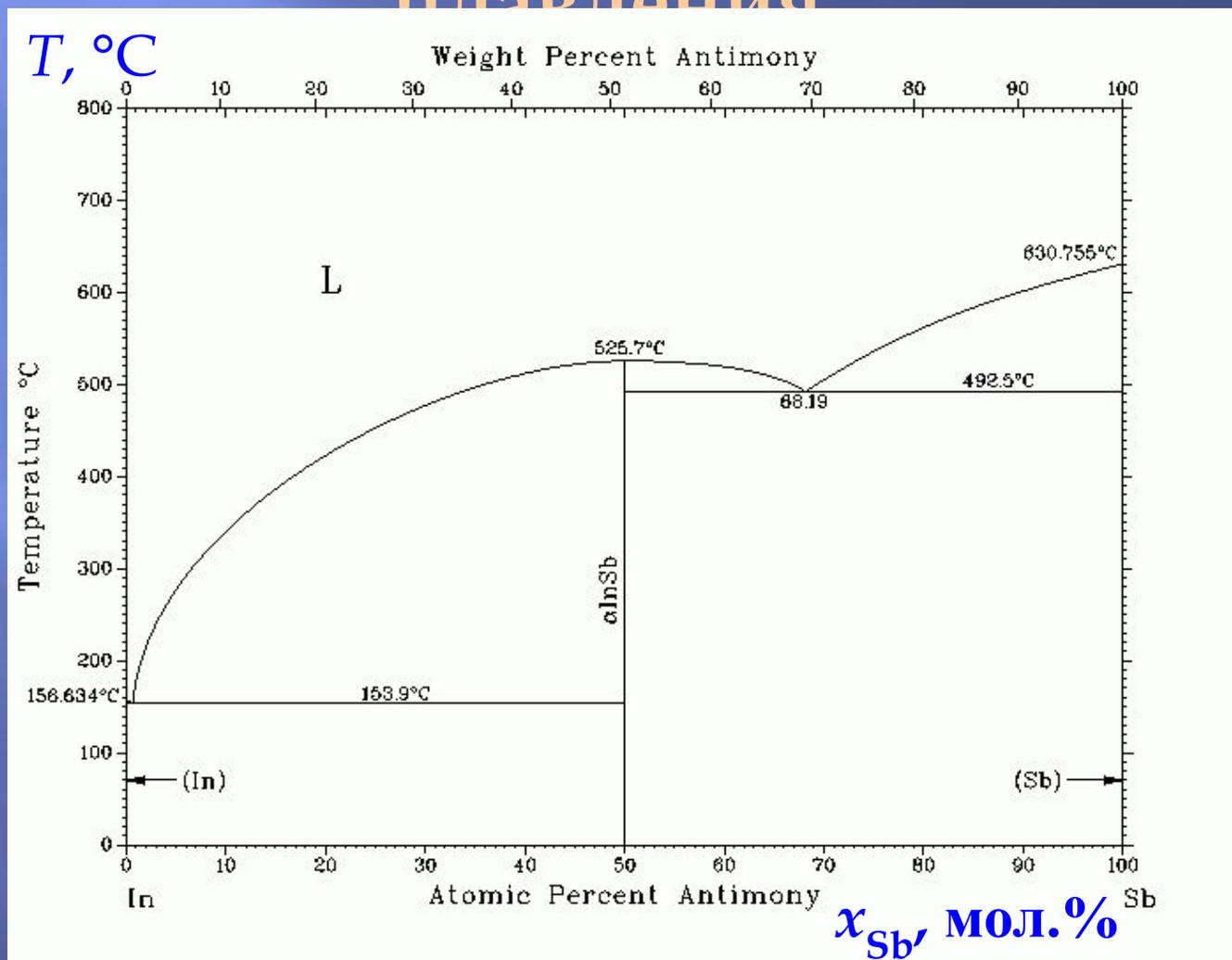
# Диаграммы с образованием индивидуальных промежуточных фаз (соединений)



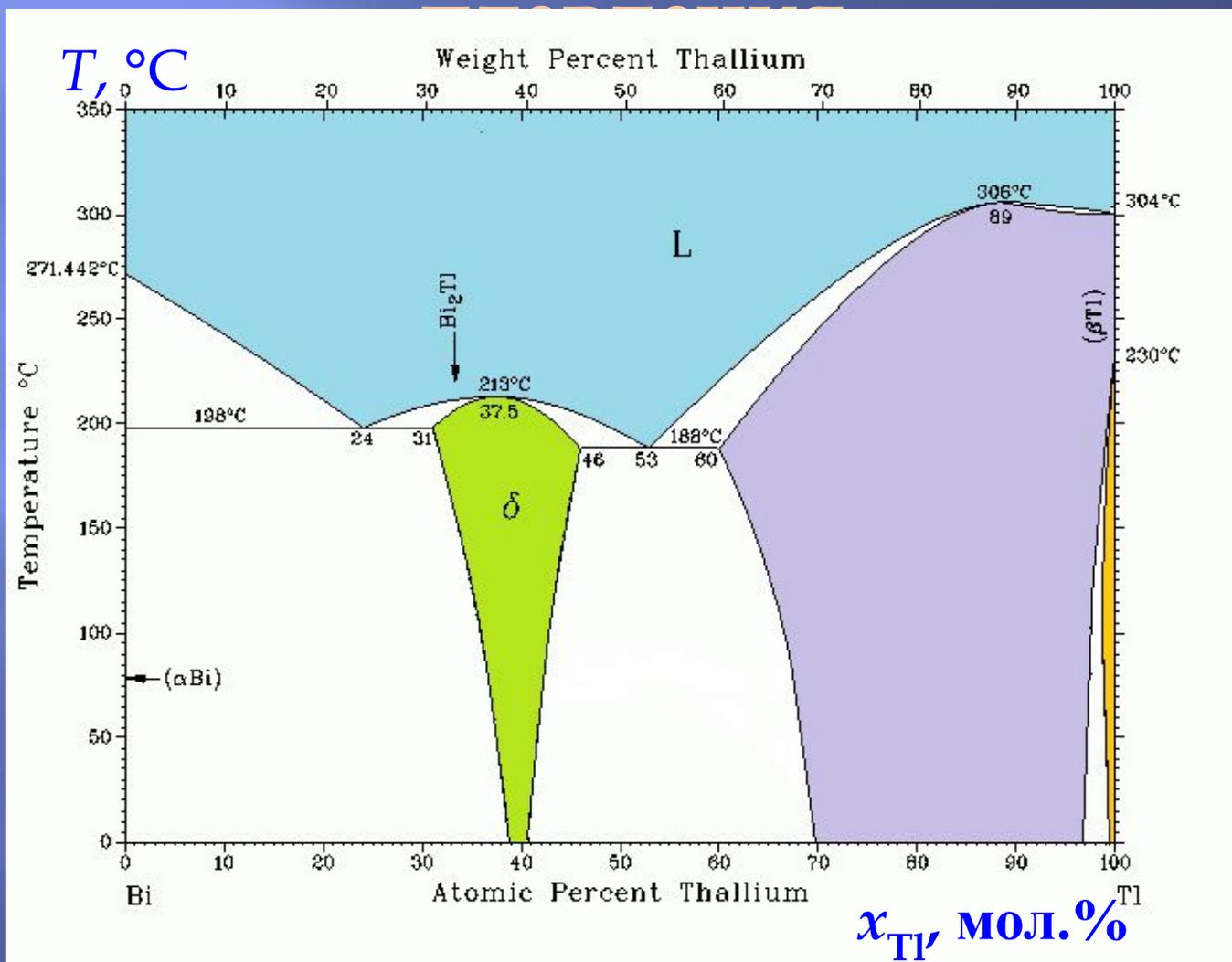
# Дистектический тип образования промежуточной твердой фазы (диаграмма с с конгруэнтным типом плавления)



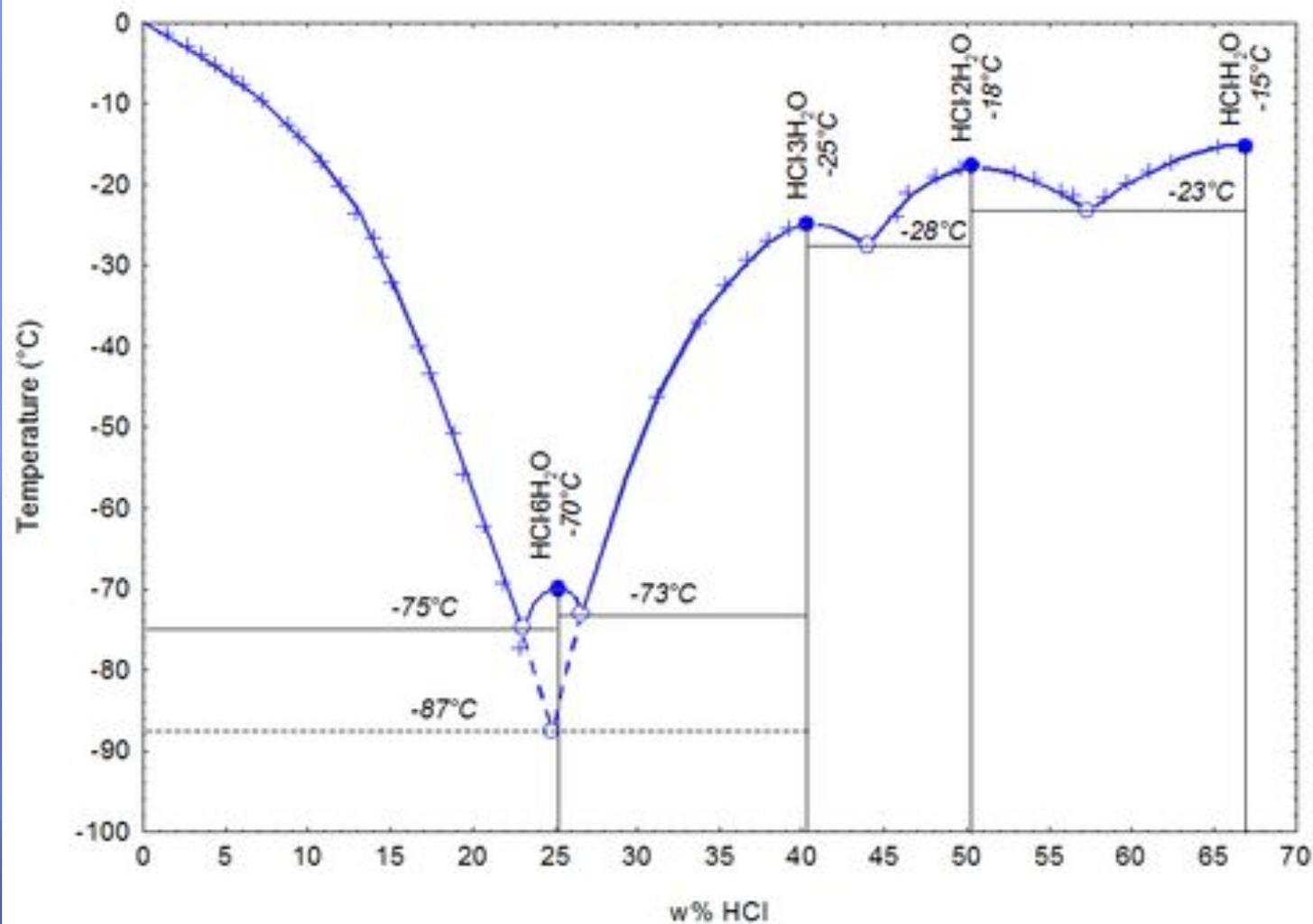
# Дистектический тип образования промежуточной твердой фазы (диаграмма с с конгруэнтным типом плавления)



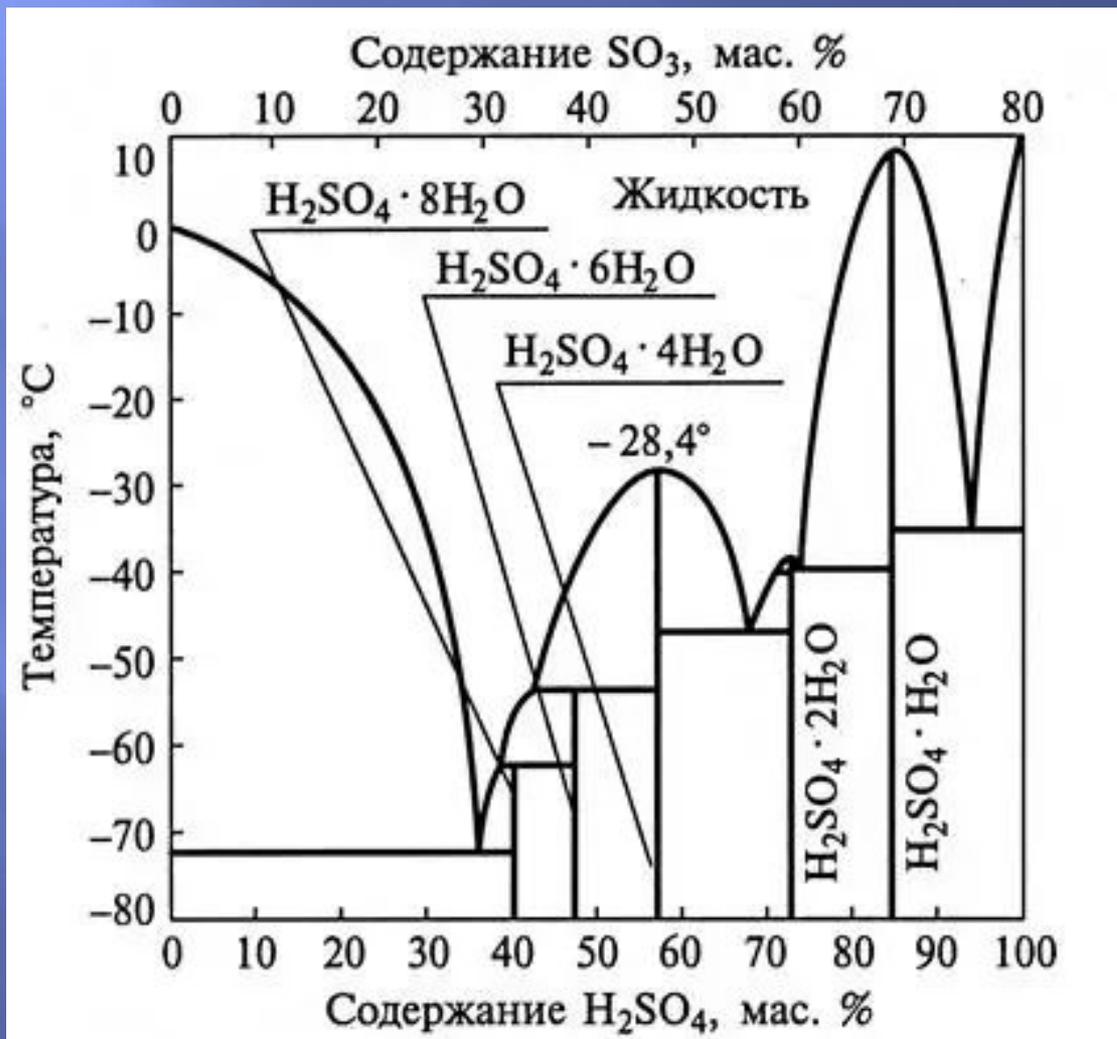
# Дистектический тип образования промежуточной твердой фазы (диаграмма с с конгруэнтным типом



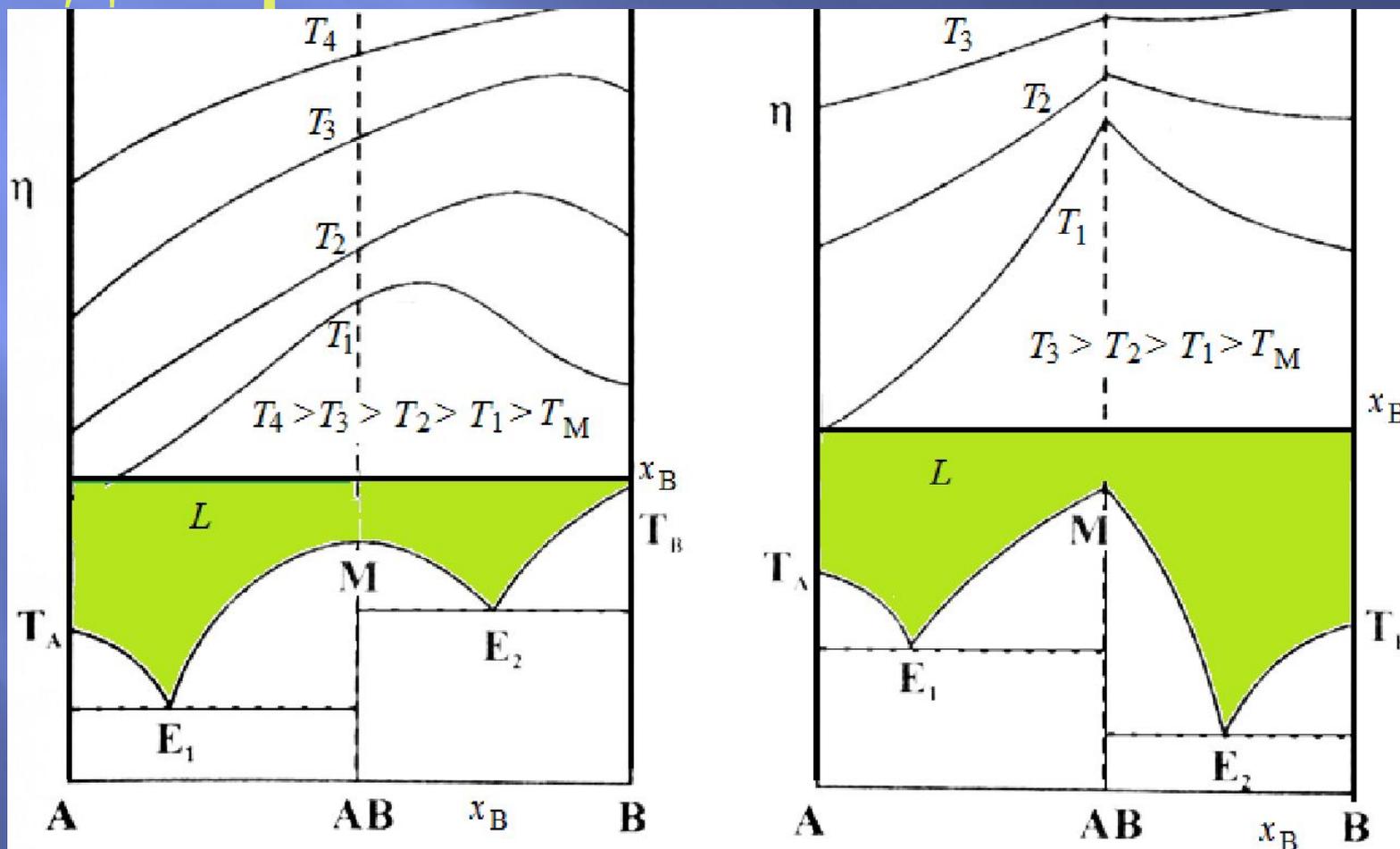
# Образование индивидуальных промежуточных фаз в системе “вода – хлороводород”



$T$ - $x$  диаграмма системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$  в координатах температура – массовая доля (%)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

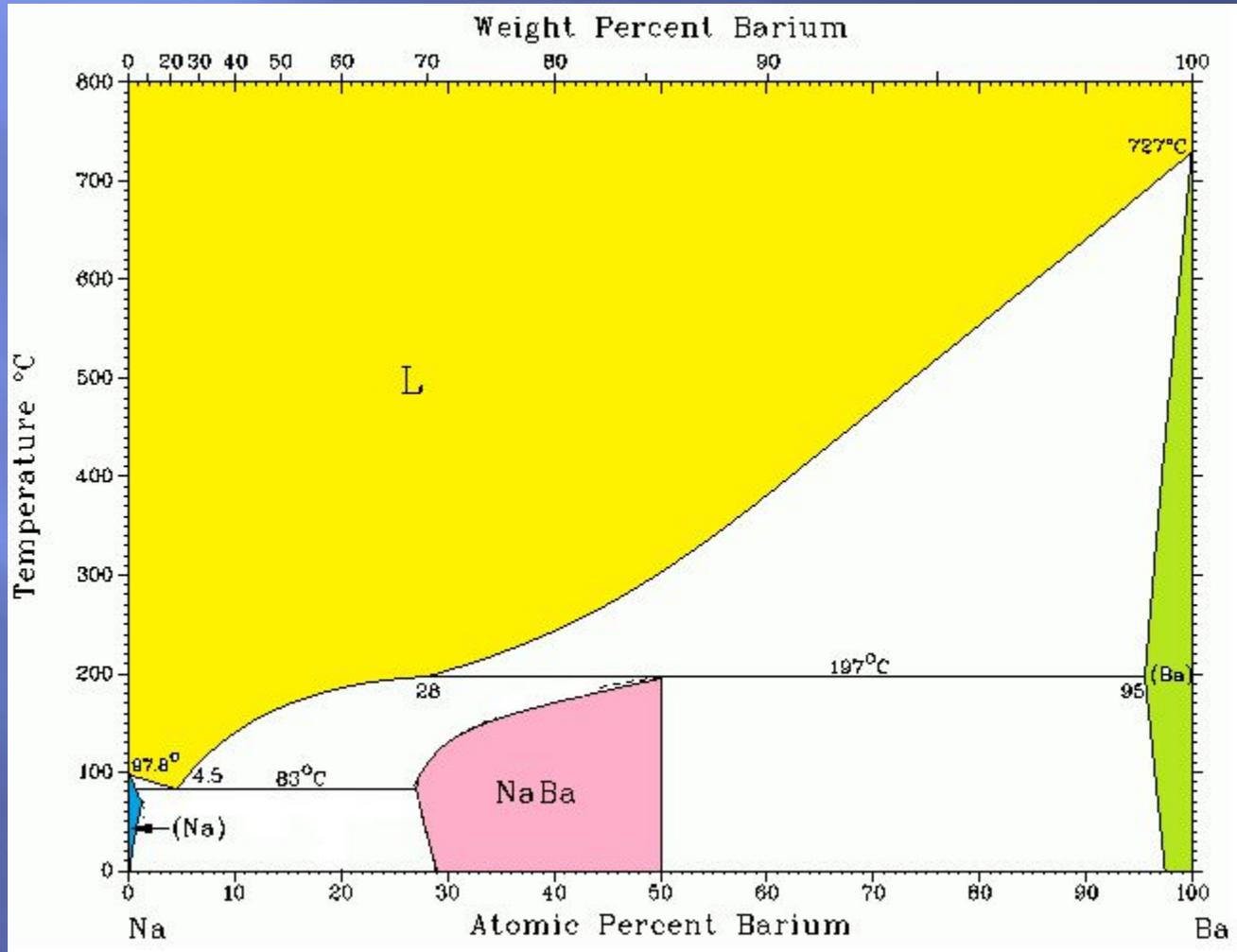


# Гладкое и не-гладкое поведение линий ликвидуса на $T$ - $x$ диаграммах бинарных систем и зависимостей на диаграммах "состав-свойство"

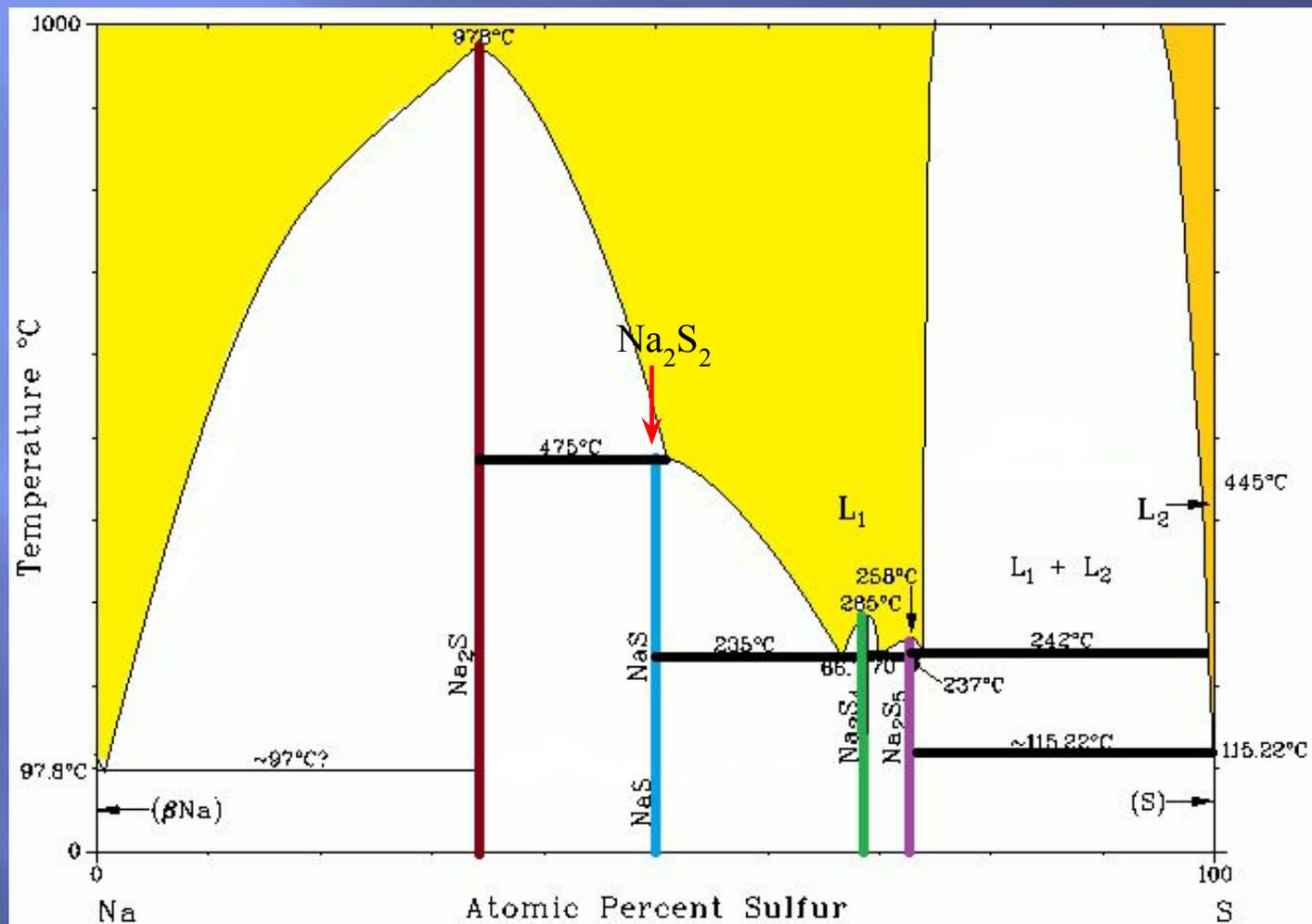


# Перитектический тип образования промежуточных твердых фаз

(диаграммы с соединением инконгруэнтным типом плавления)



# Реальные диаграммы



# Диаграммы “Состав – свойство”

## Закономерности Курнакова:

1. При расслоении в твердой фазе (образование гетерогенной смеси) свойства сплава изменяются по линейному закону (аддитивно). Величины, характеризующие свойства сплава находятся в интервале между свойствами чистых компонентов.

## Закономерности Курнакова:

2. При образовании твердых растворов свойства изменяются по криволинейной зависимости, причем некоторые свойства, в первую очередь электро-сопротивление, могут значительно отличаться от компонентов. При образовании механической смеси электросопротивление повышается незначительно, при образовании твердого раствора — весьма сильно.

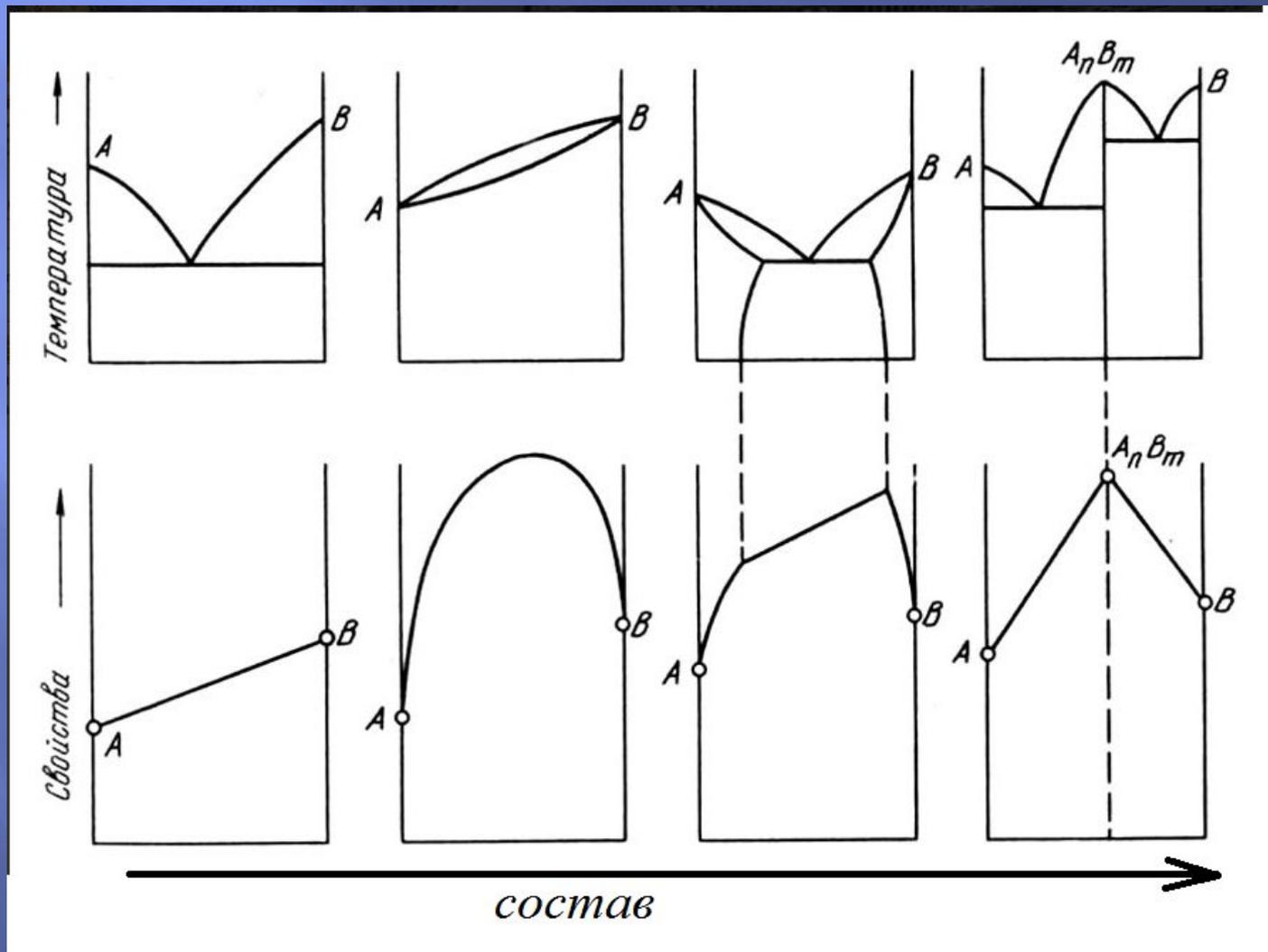
Для интерметаллидных систем твердость непрерывных твердых растворов как правило, достигает максимума при равных мольных концентрациях компонентов (т.е. около 50 мол.%) . Это происходит за счет максимального искажения кристаллической структуры при составах, близких 50 мол %. По той же причине электропроводность также достигает максимума вблизи 50 мол %. Выделенная выше цветом закономерность иногда называется законами Курнакова.

## Закономерности Курнакова:

3. При образовании **ограниченных** твердых растворов свойства в интервале концентраций, отвечающем однофазным твердым растворам, изменяются по криволинейному, а в двухфазной области диаграммы — по прямолинейному закону, причем крайние точки на прямой являются свойствами чистых фаз, предельно насыщенных твердых растворов, образующих данную смесь.

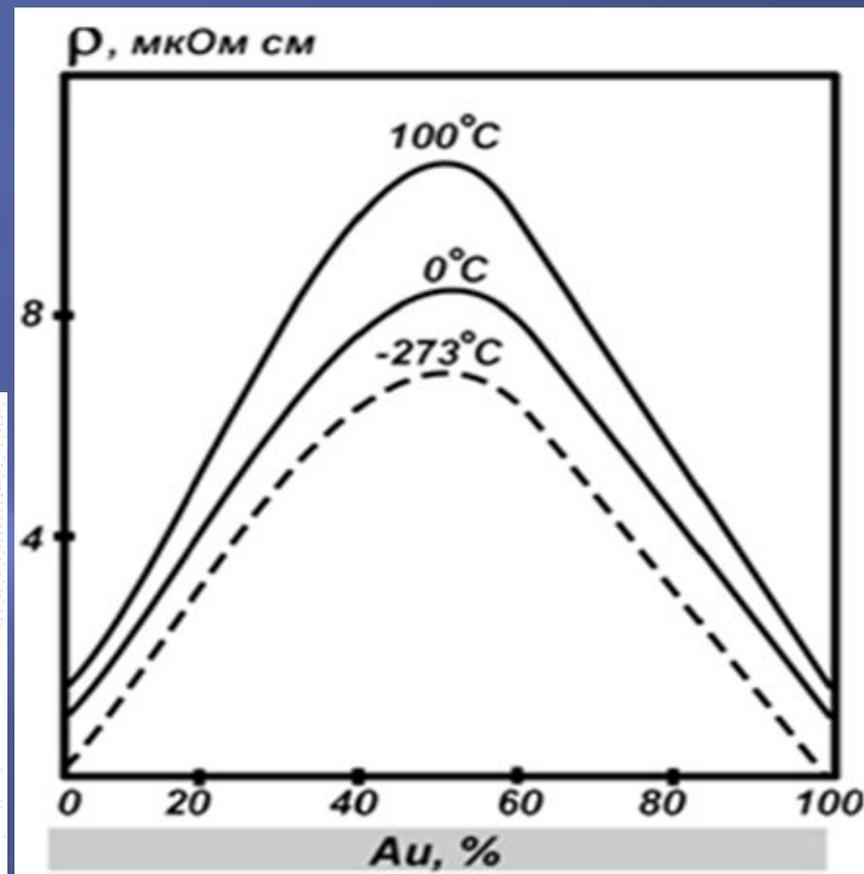
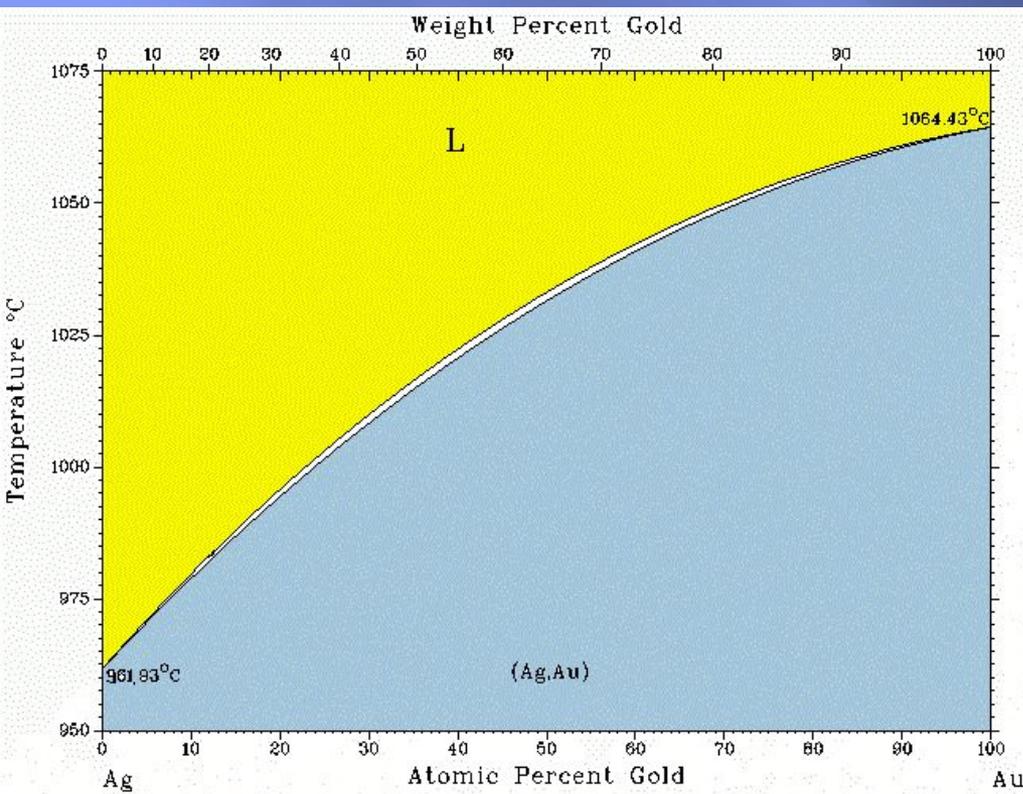
# *T-x* диаграммы и диаграммы “состав – свойство”. Закономерности Курнакова

Иллюстрации к тексту на предыдущих страницах



# Законы Курнакова

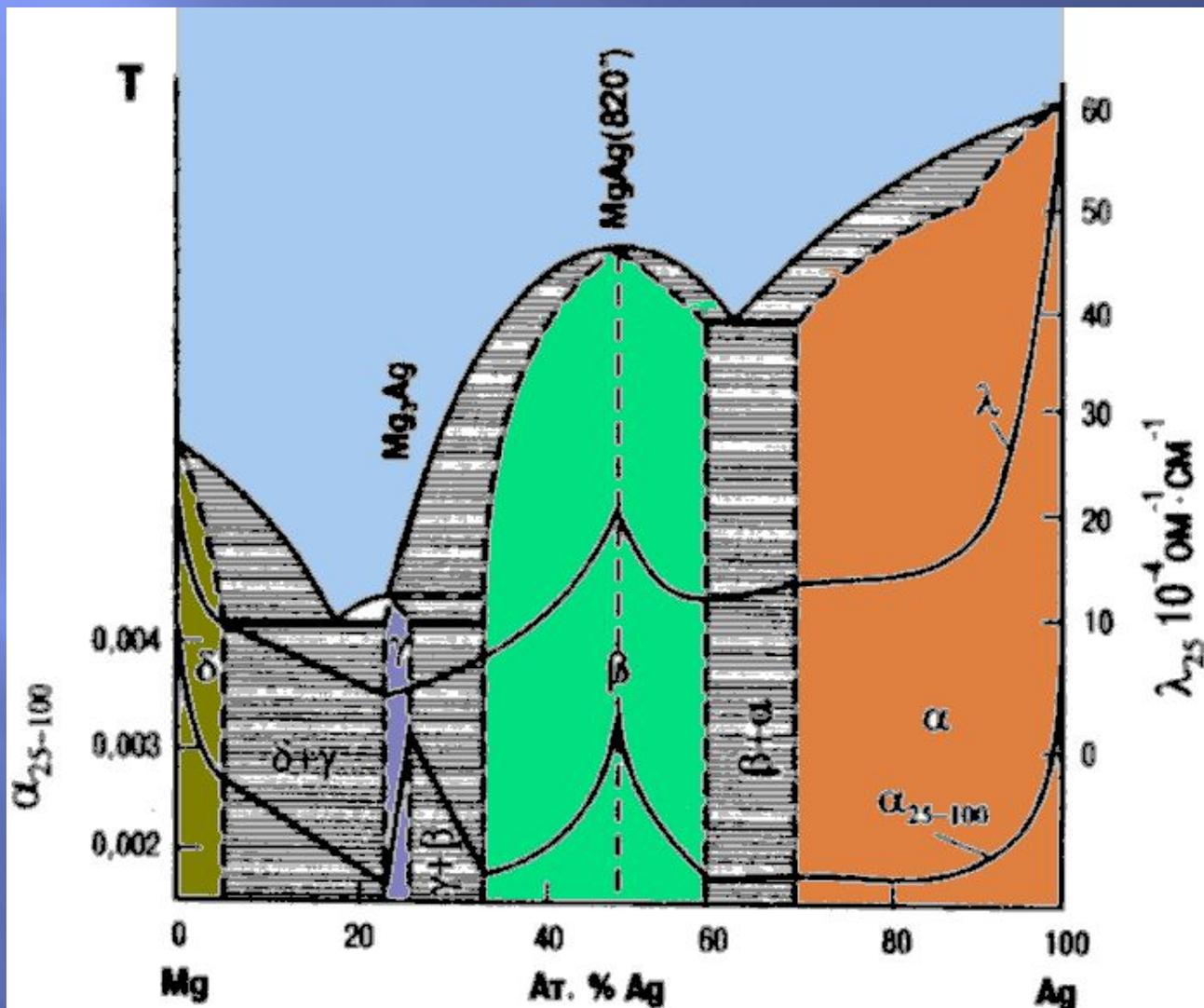
$T$ - $x$  диаграмма системы Ag-Au  
И ...



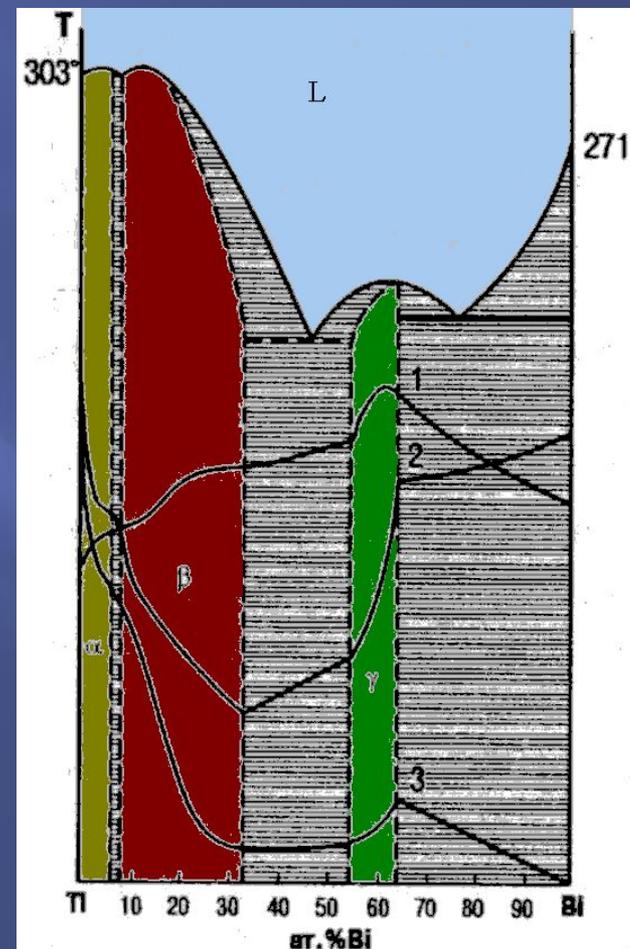
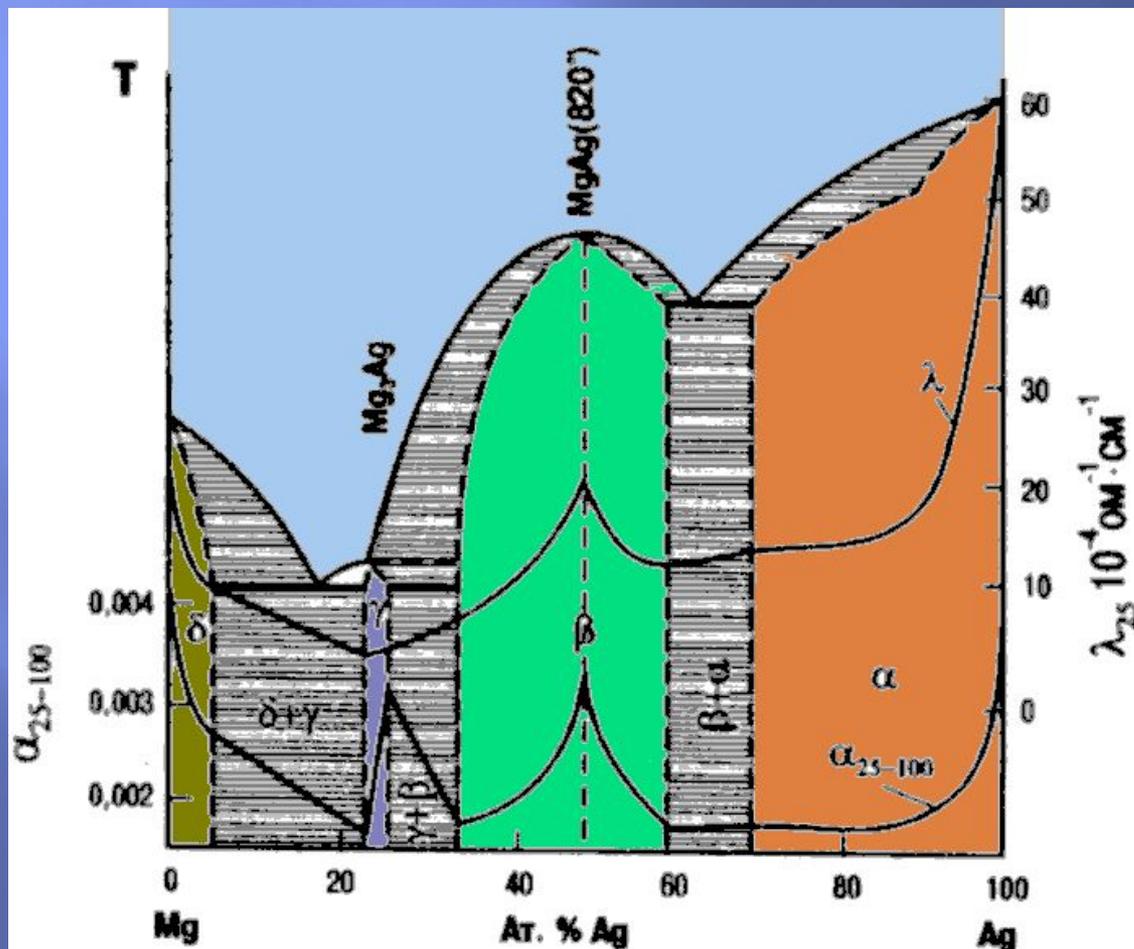
... и зависимость удельного сопротивления твердых растворов системы Ag-Au от концентрации золота

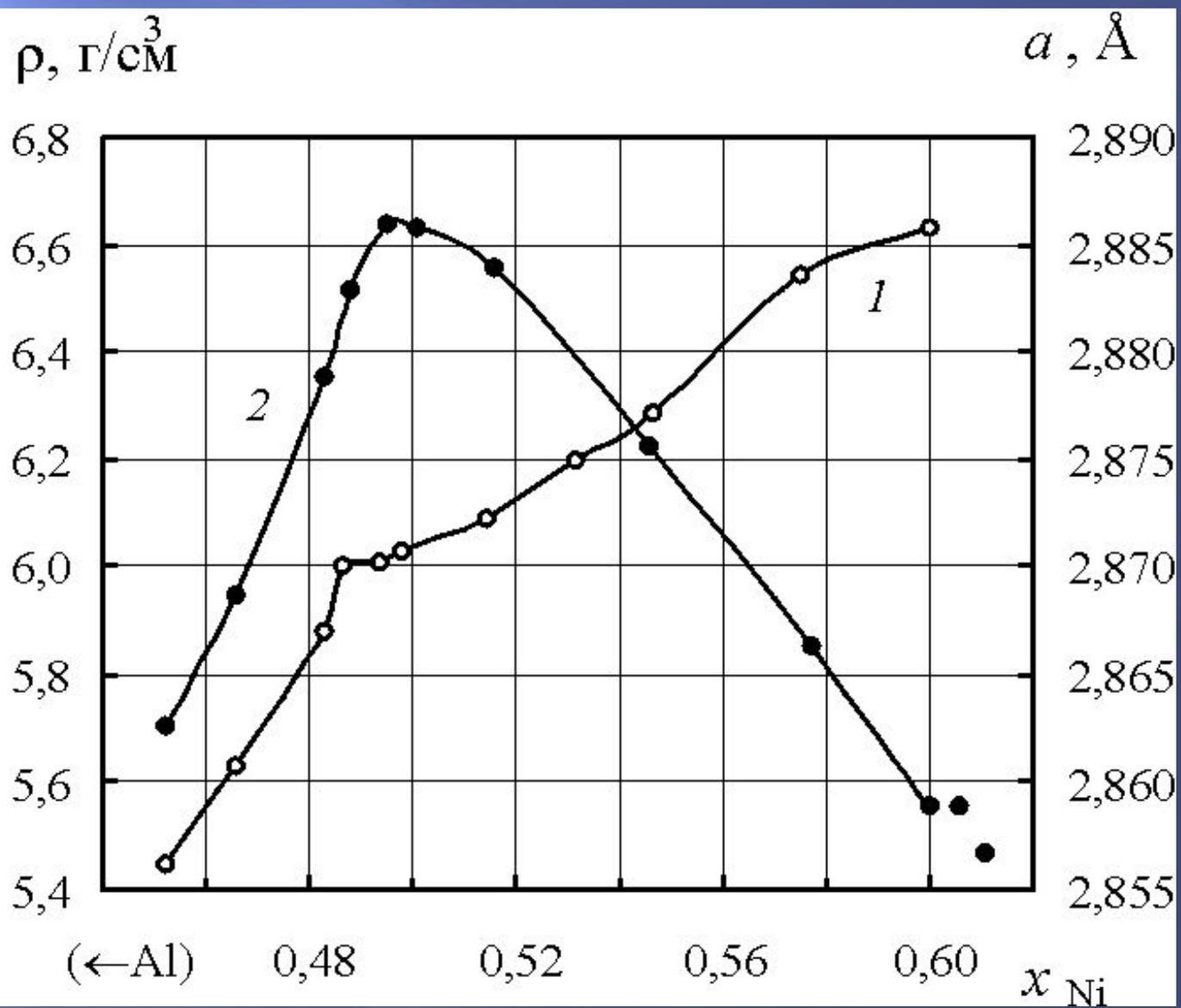
**Проблема поиска  
преимущественного состава  
в промежуточных твердых  
фазах: проблема  
дальтони́дов и бертолли́дов**

# Дальтони́дная фаза MgAg



# Дальтони́дная фаза MgAg и бертолли́дная фаза TlBi (справа)

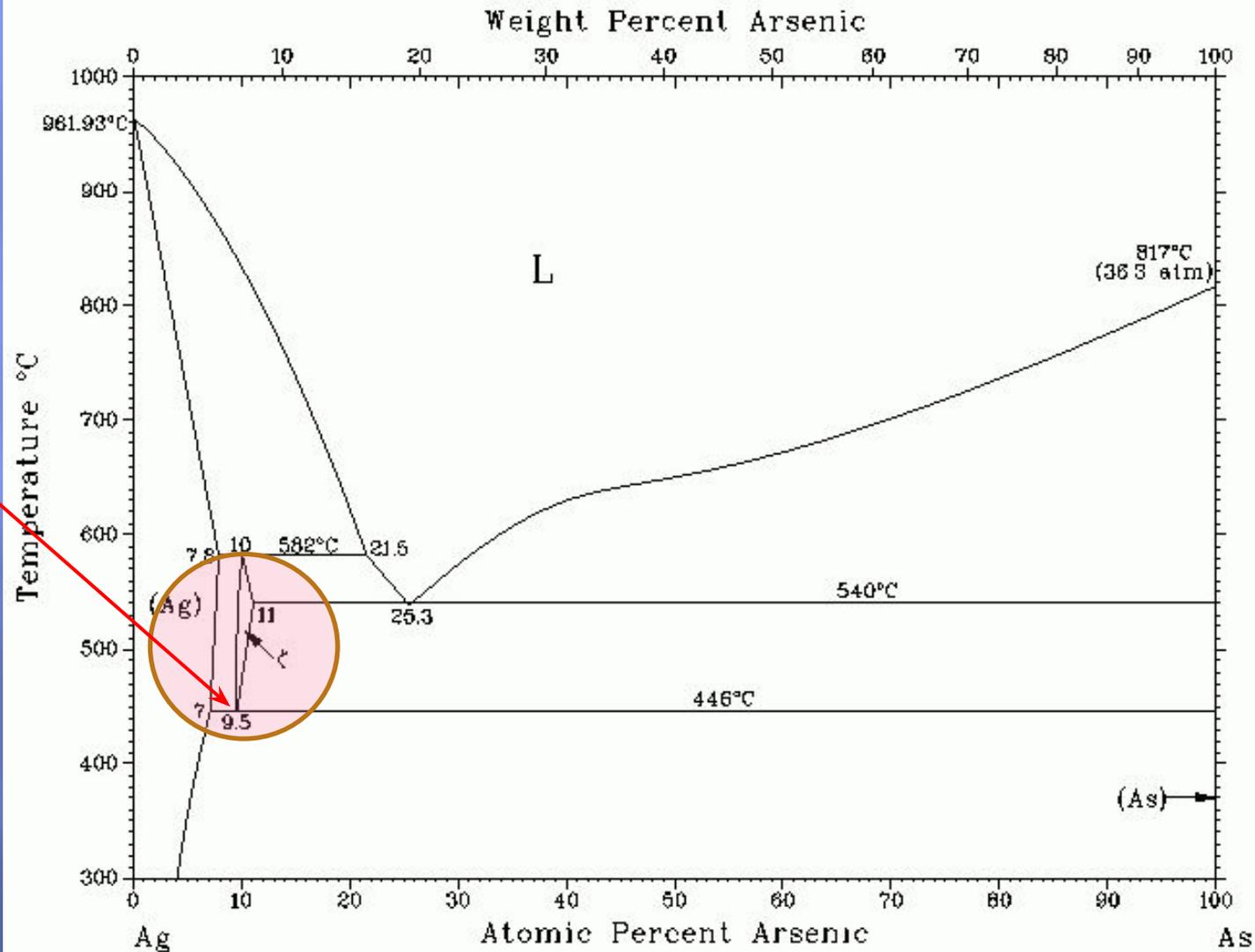




**Взаимодействия с участием  
только твердых фаз в бинарных  
системах:**

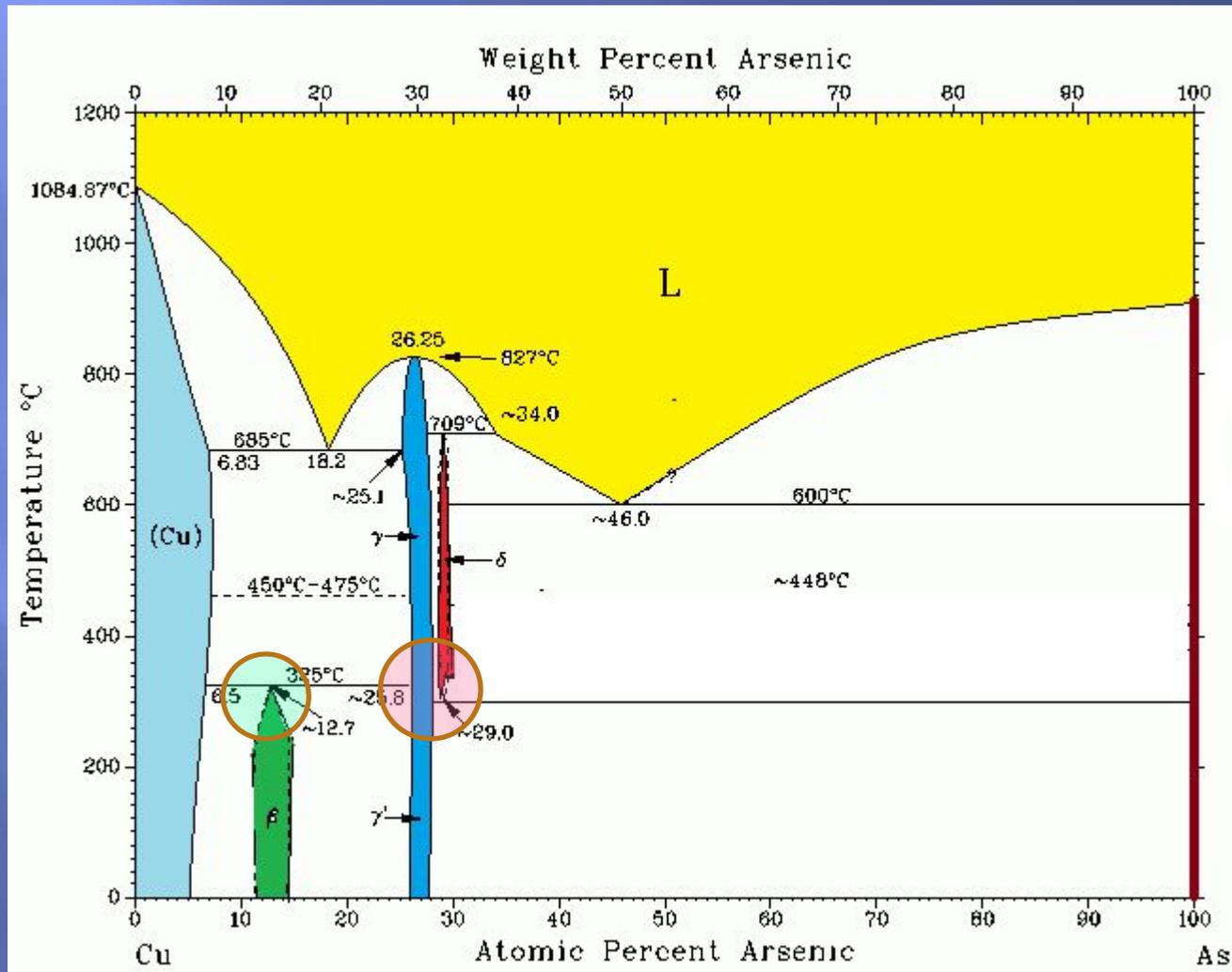
**эвтектоидный,  
перитектоидный и  
дистектоидный  
типы взаимодействия**

Взаимодействия с участием только твердых фаз :  
эвтектоидный, перитектоидный и дистектоидный  
типы взаимодействия в бинарных системах

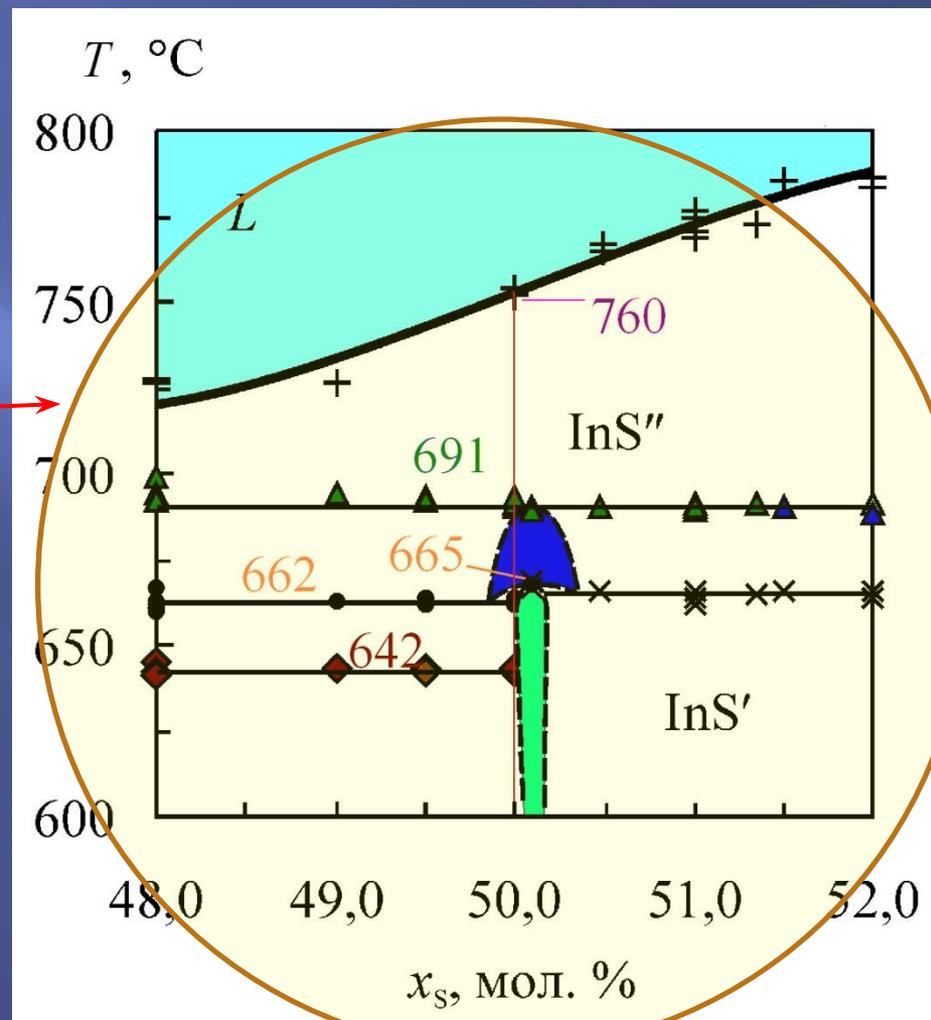
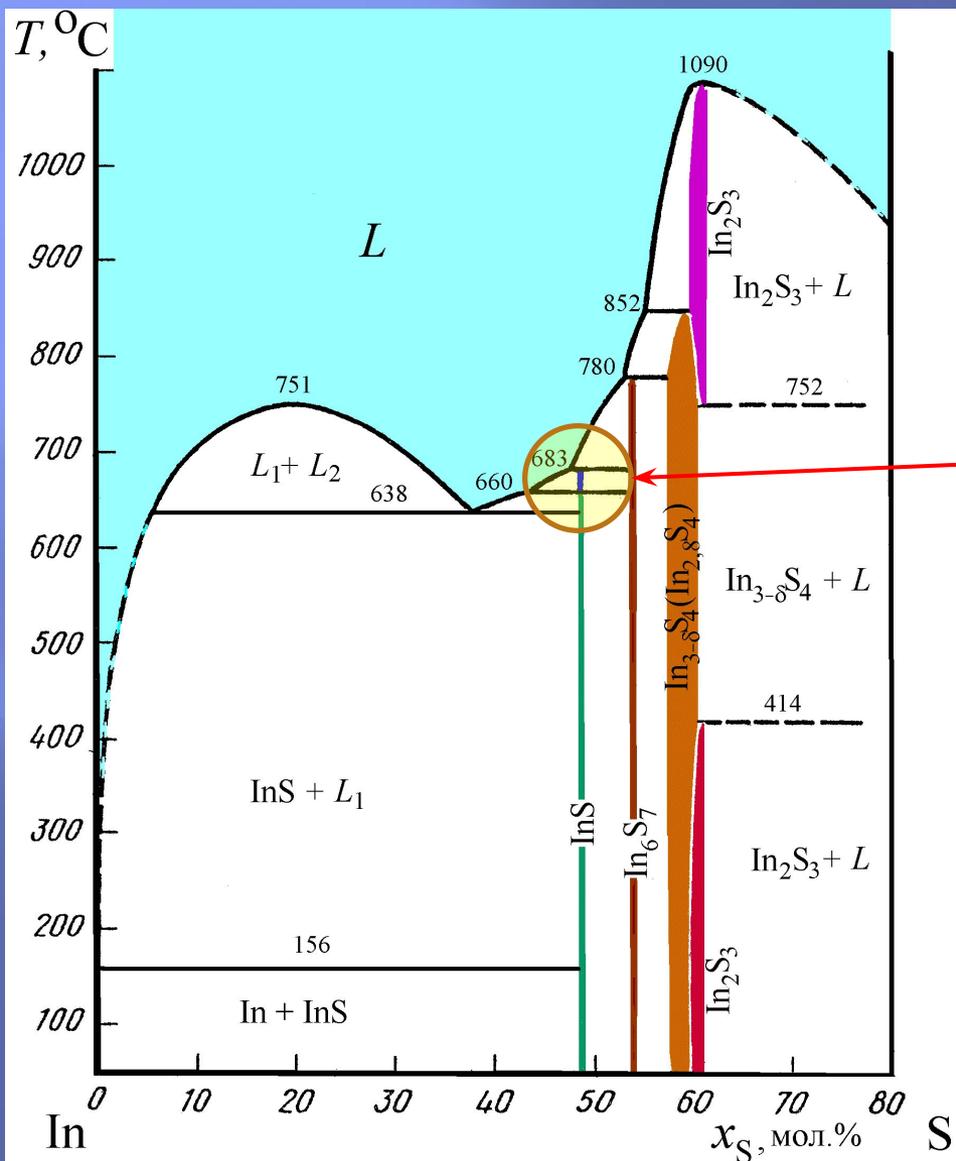


Эвтектоидное превращение  $\zeta$ -фазы при 446 °C в системе Ag-As

Взаимодействия с участием только твердых фаз :  
эвтектоидный, перитектоидный и дистектоидный  
типы взаимодействия в бинарных системах



Взаимодействия с участием только твердых фаз : **эвтектоидный**,  
**перитектоидный** и **дистектоидный**  
 типы взаимодействия в бинарных системах

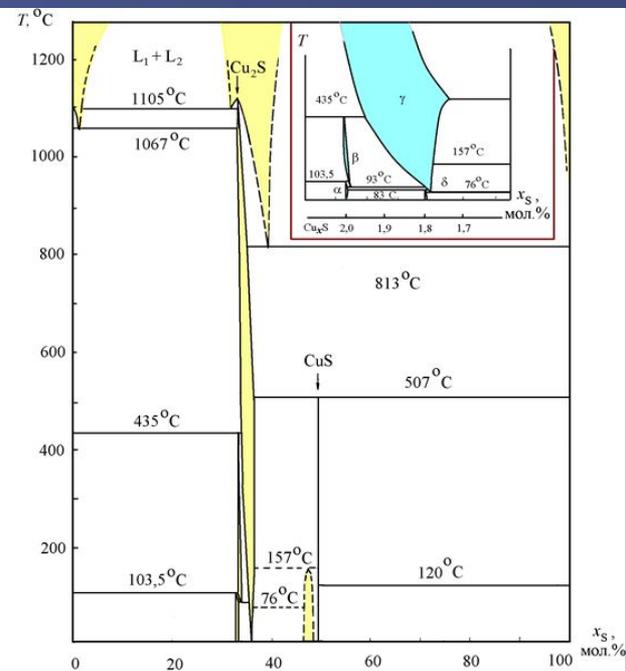




Минерал ковелин  $\text{CuS}$  и соответствующая  $T$ - $x$  ФД

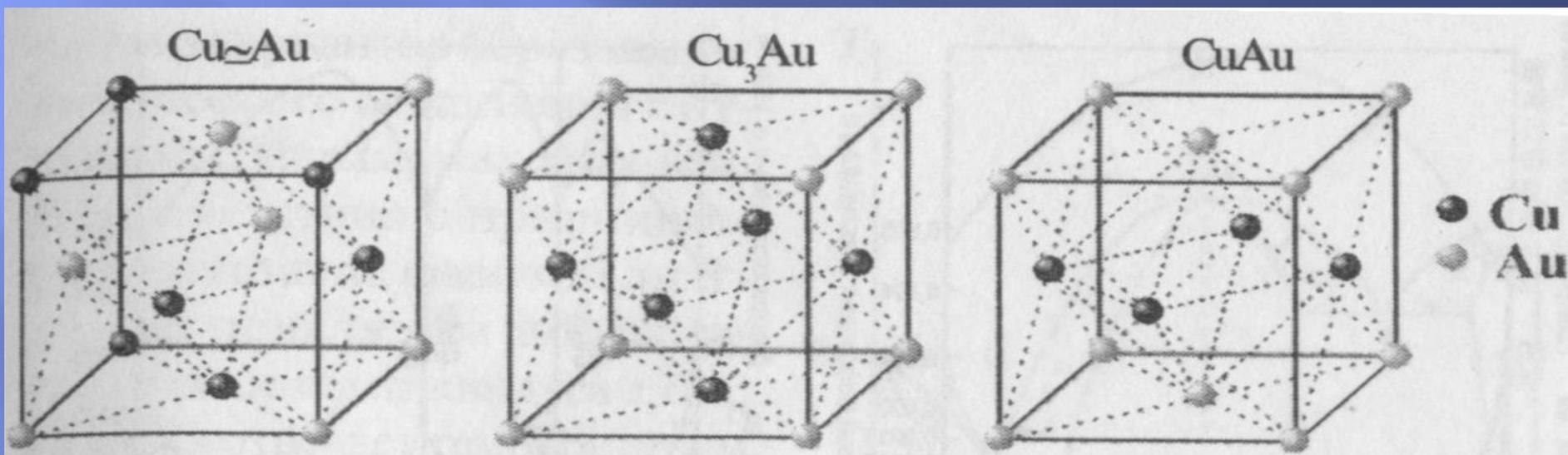
Скол еврейского гранита –  $\text{SiO}_2$ - $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , природная эвтектика (вверху) и природное медистое золото (твердый р-р, внизу) раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

1/16" = 2mm

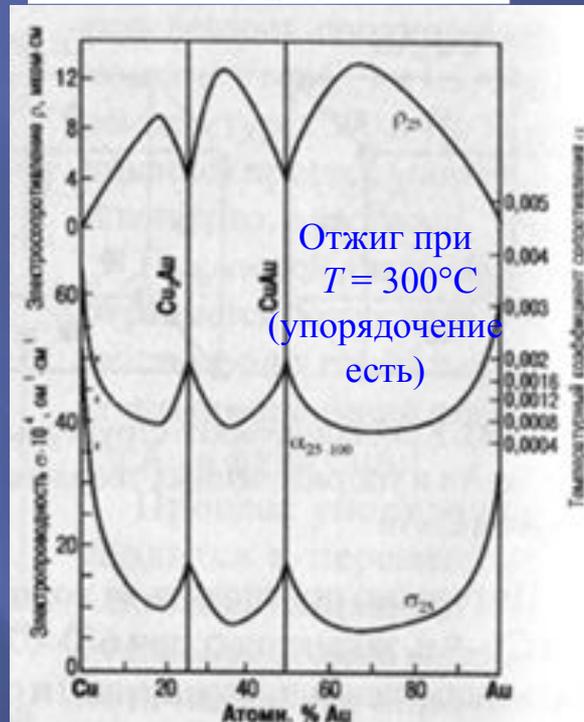
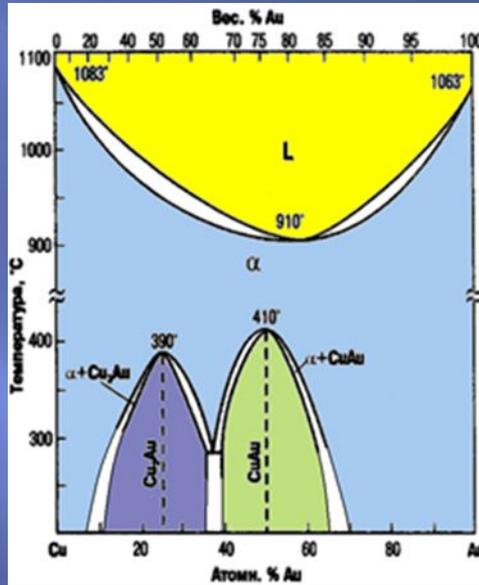
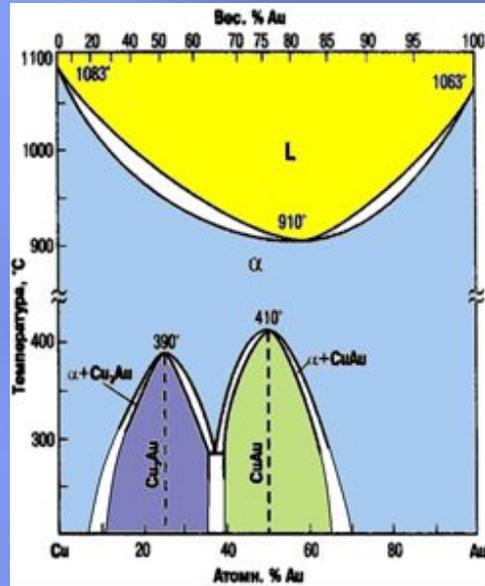


# Генезис различных типов индивидуальных фаз (по нарастанию химизма)

Соединения Курнакова: результат упорядочения твердых растворов



# Соединения Курнакова: результат упорядочения твердых растворов



*T-x* диаграмма системы Cu-Au и концентрационные зависимости различных свойств для сплавов, закаленных от температуры 600 °C (упорядочения нет, изображение слева) и аналогичные зависимости для образцов, отожженных длительное время при 300 °C и закаленных от этой температуры (упорядочение с образованием соединений Курнакова, изображение справа).

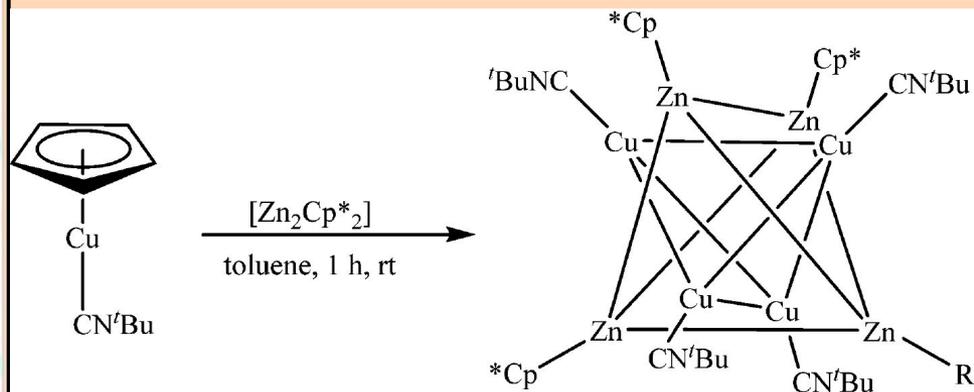
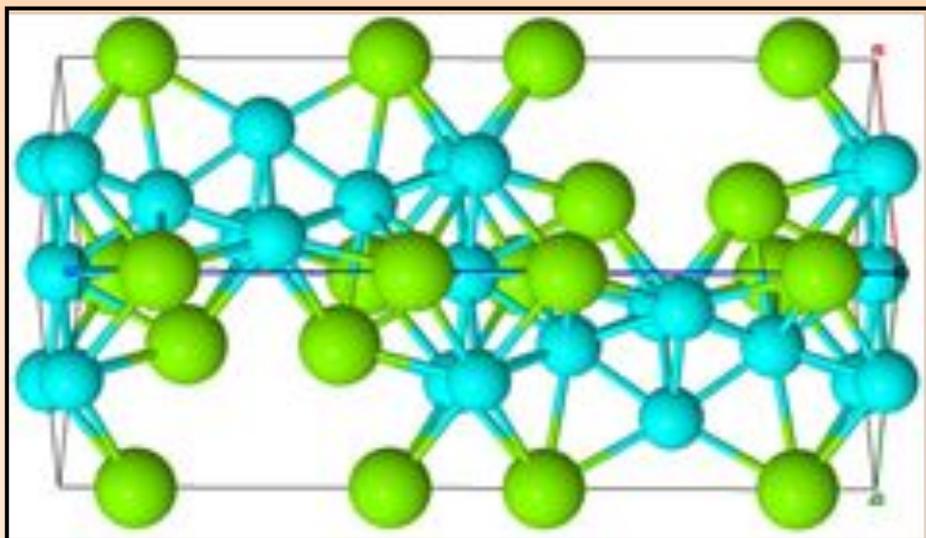
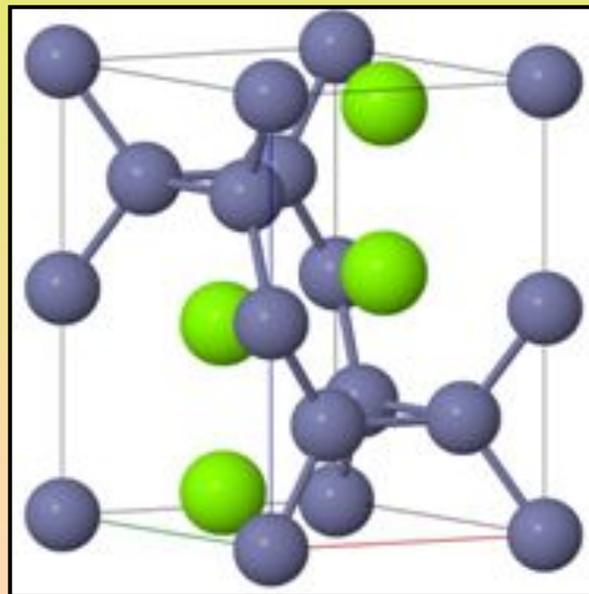
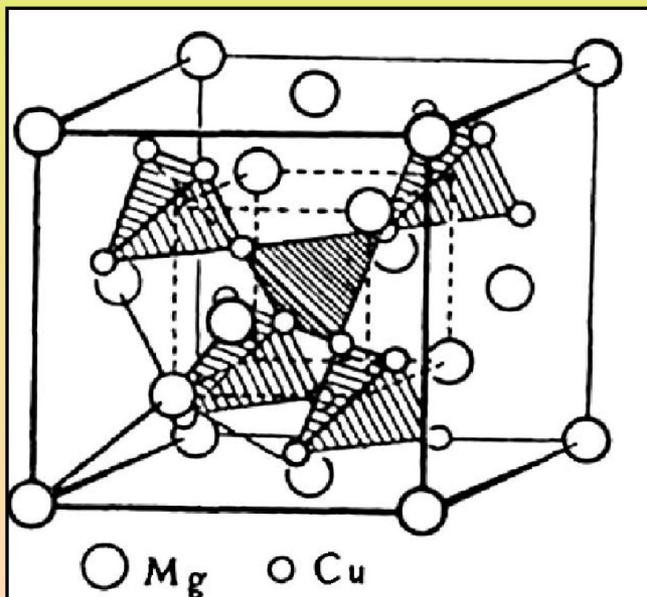
# Генезис различных типов индивидуальных фаз (по нарастанию химизма)

## Фазы Лавеса

Фазы Лавеса образуются атомами двух сортов  $A$  и  $B$ , причем атом сорта  $A$  всегда имеет больший атомный радиус, чем атом сорта  $B$ , причем существует идеальное соотношение радиусов компонентов  $R_A:R_B=1.225$  ( $V_A:V_B = 2:1$ ). К фазам Лавеса относятся соединения, кристаллизующиеся в несколько родственных структурных типов, из которых наиболее многочисленными являются три следующих: - гексагональный тип  $MgZn_2$ , кубический тип  $MgCu_2$ , гексагональный тип  $MgNi_2$ . Все фазы Лавеса имеют разный порядок укладки *одинаковых структурных единиц*, в качестве которой в данном случае выступает многослойный «сэндвич». Так кубическая фаза Лавеса  $MgCu_2$  представляет собой трёхслойную укладку элементарных структурных единиц в порядке  $\dots XYZXYZ\dots$ , фаза  $MgZn_2$  является двухслойной  $\dots XYXY\dots$ , а фаза  $MgNi_2$  — четырёхслойной  $\dots XYXZXYXZ\dots$ . Возможны и другие последовательности укладки слоёв.

Основная особенность фаз Лавеса – наличие кластеров из атомов  $B$  (атомы меньшего размера).

# Фазы Лавеса: элементарные ячейки

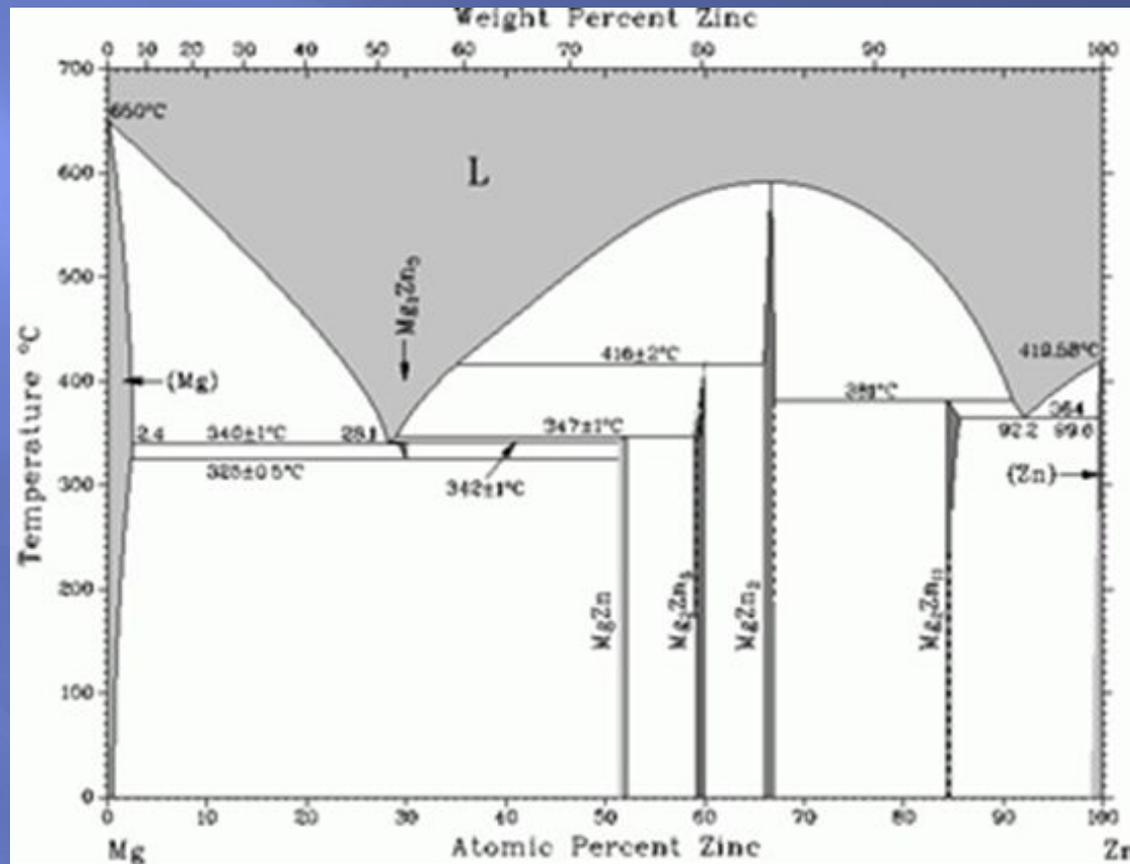


Селективные реакции с участием фаз Лавеса и Юм-Розери

- 1a: R = Cp\*  
1b: R = Cp

Тип  $\text{MgCu}_2$  (слева) и  $\text{MgZn}_2$  (справа; в кластеры связаны атомы цинка) и  $\text{MgNi}_2$  (слева внизу; “голубые” атомы соответствуют никелю)

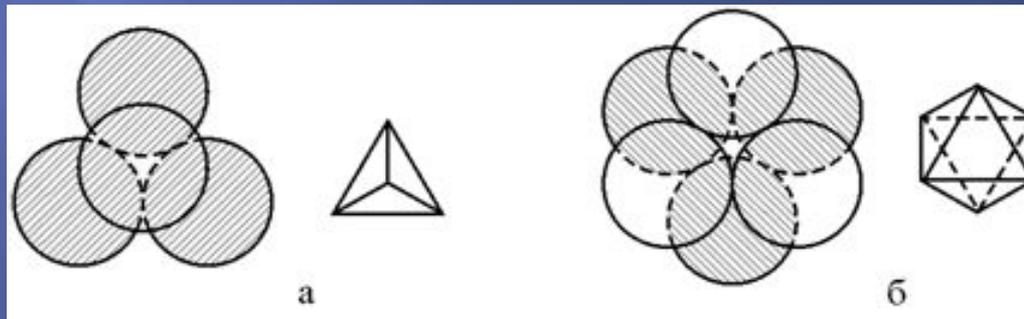
# Фазы Лавеса



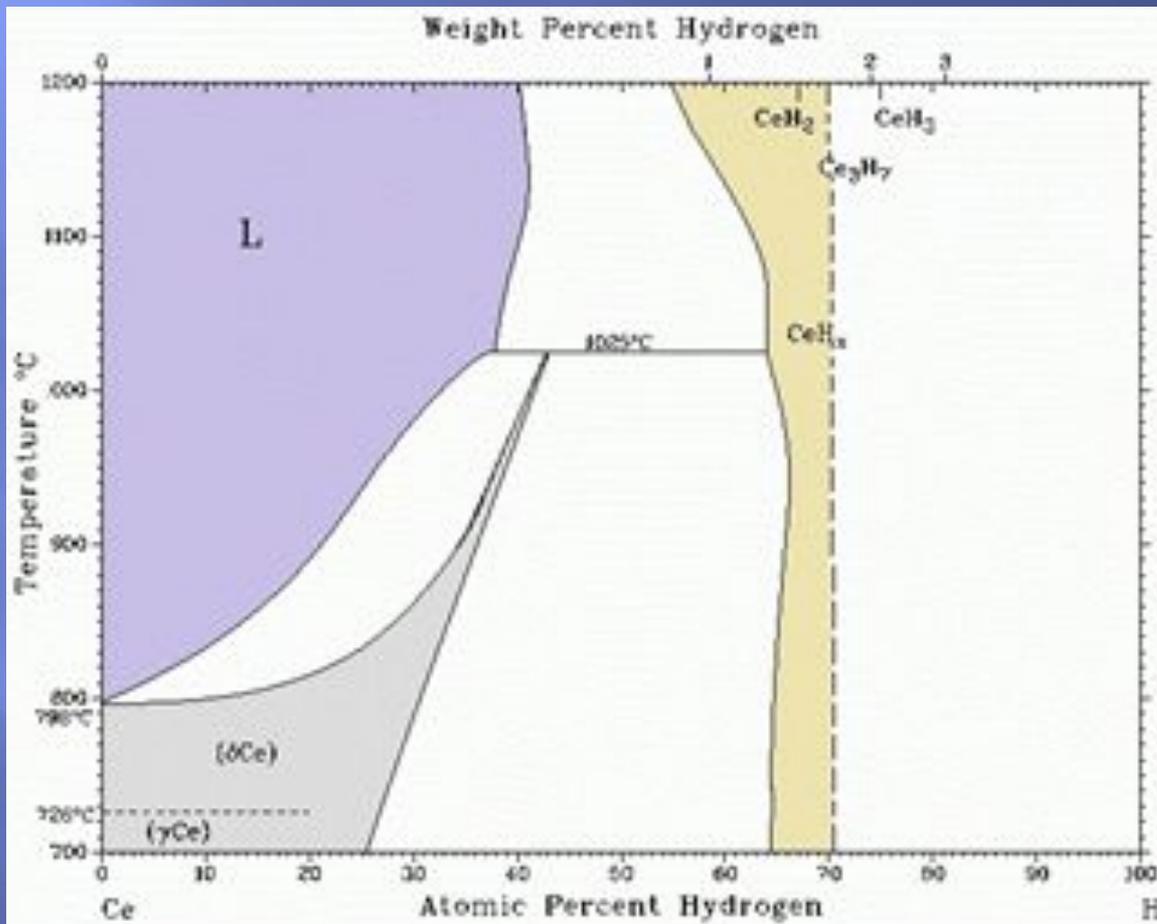
*T-x* диаграмма системы Mg-Zn; наиболее тугоплавкая конгруэнтно плавящаяся фаза – фаза Лавеса MgZn<sub>2</sub>

# Генезис различных типов индивидуальных фаз (по нарастанию химизма)

**Фазы внедрения (фазы Хэгга).** Структура состоит из атомов металла, расположенных так же, как и в характерных для металлов плотных упаковках (гексагональная., гранецентрированный. или объемноцентрированный. куб), а атомы неметаллов (Н, N, С, В, Р, О) расположены в тетраэдрических и октаэдрических пустотах этой плотной упаковки. Число тетраэдрических пустот в плотнейшей упаковке (рис “а” внизу) в два раза больше числа октаэдрических (рис “б” внизу). Фазы внедрения могут образовываться, если отношение радиусов атомов  $R_{Me}/R_x \geq 0,59$  (правило Хэгга). **В фазах внедрения подрешетка атомов металла отличается от структуры исходного металла.** Так, у карбидов Ti и V типа MX гранецентрированная кубическая решетка (хотя Ti и V не кристаллизуются в ней). Для фаз внедрения характерны заметные области гомогенности, границами которых со стороны неметалла является стехиометрический состав.



# Фазы внедрения (фазы Хэгга) (продолжение)

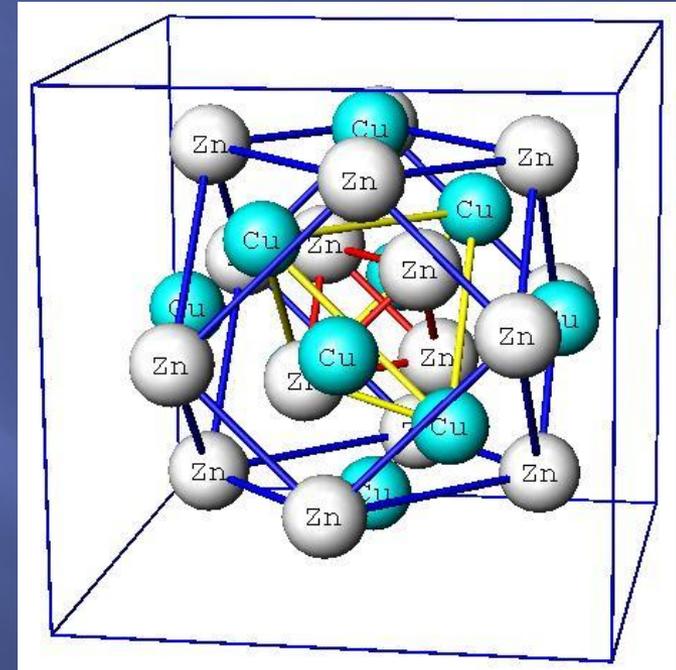
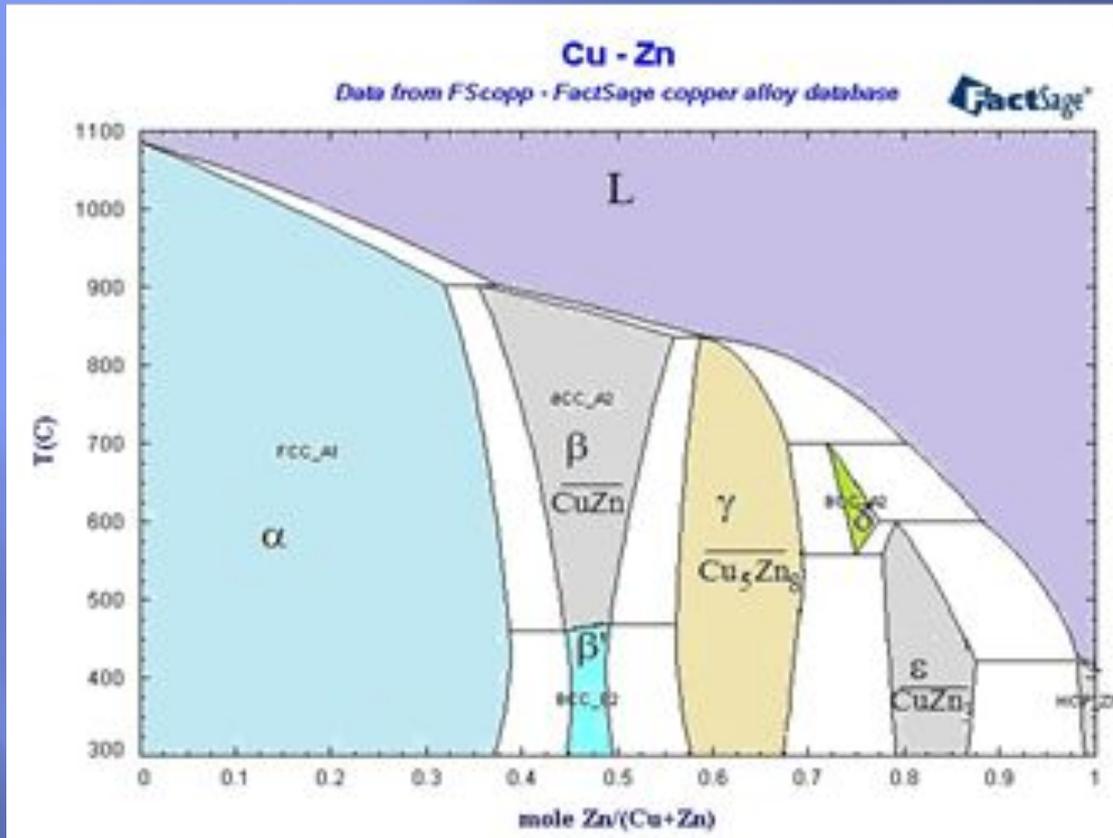


*T-x* диаграмма системы Ce-H. Имеется как **твердый раствор внедрения** (область гомогенности - серая заливка), так и **фаза внедрения** (желтоватая заливка)

# Электронные соединения Юм-Розери

Стехиометрию определяет формальная электронная концентрация:

$$N_e/N_{at} = 21/12; N_e/N_{at} = 21/13; N_e/N_{at} = 21/14$$



Расположение атомов в структуре  $\gamma$ -латуни

$T$ - $x$  диаграмма системы Cu-Zn с образованием многочисленных соединений Юм-Розери ( $\text{CuZn}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{CuZn}_3$ )

# Примеры соединений Юм-Розери

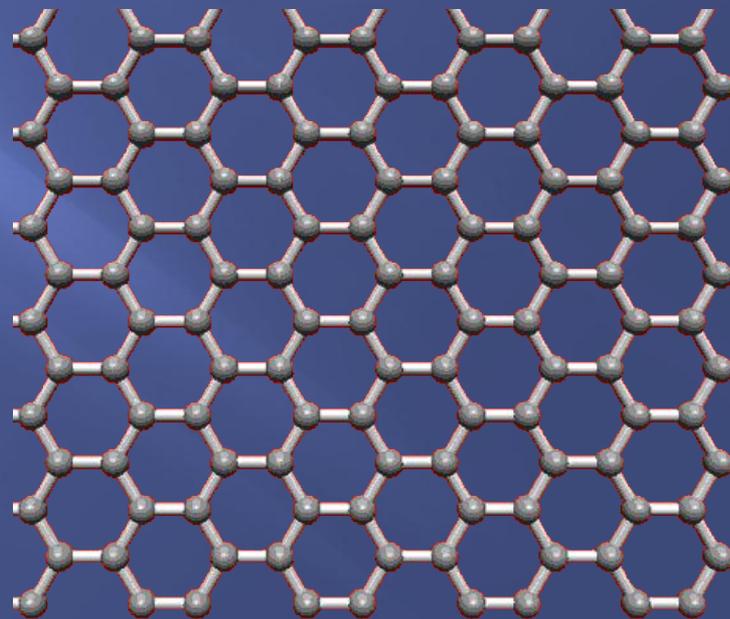
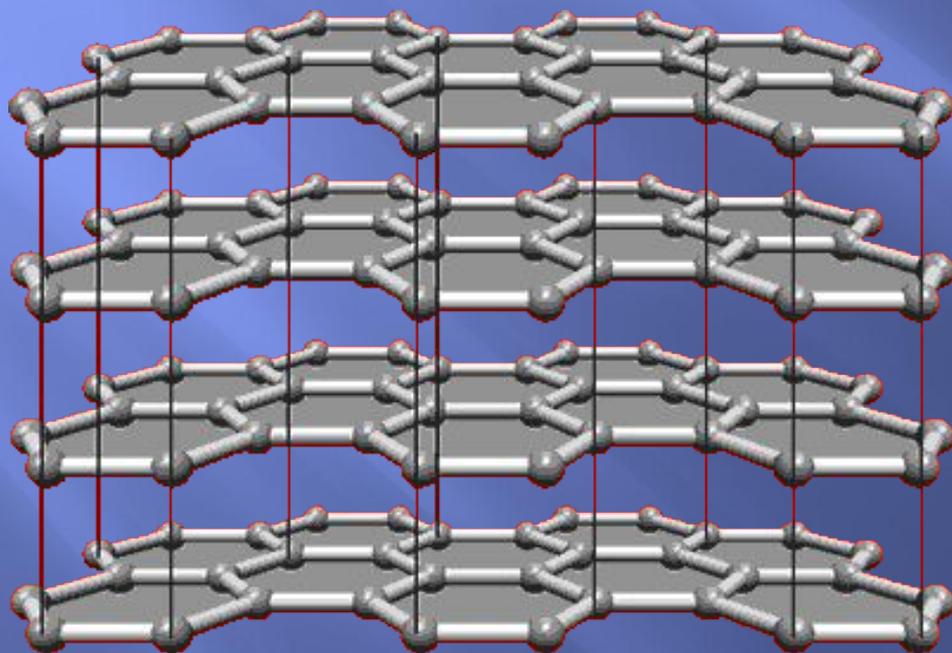
Соединение	Число валентных электронов	Число атомов в формульной единице	Формальная электронная концентрация, e/ат	Тип структуры
<b>CuZn</b>	1+2 = 3	2	21/14 = 3/2	β- латунь
<b>AgMg</b>	1+2 = 3	2	21/14 = 3/2	β- латунь
<b>Cu<sub>3</sub>Al</b>	3+3 = 6	4	21/14 = 3/2	β- латунь
<b>InNi</b>	3+0 = 3	2	21/14 = 3/2	β- латунь
<b>Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub></b>	5+16 = 21	13	21/13	γ- латунь
<b>Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub></b>	9+12 = 21	13	21/13	γ- латунь
<b>Cu<sub>31</sub>Sn<sub>8</sub></b>	31+32 = 63	39	21/13	γ- латунь
<b>Au<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub></b>	5+16 = 21	13	21/13	γ- латунь
<b>Co<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub></b>	0+42 = 42	26	21/13	
<b>AgCd<sub>3</sub></b>	1+6 = 7	4	21/12 = 7/4	ε- латунь
<b>CuZn<sub>3</sub></b>	1+6 = 7	4	21/12 = 7/4	ε- латунь
<b>Ag<sub>5</sub>Al<sub>3</sub></b>	5+9 = 14	8	21/12 = 7/4	ε- латунь
<b>Cu<sub>3</sub>Sn</b>	3+4 = 7	4	21/12 = 7/4	ε- латунь

# Генезис различных типов индивидуальных фаз

## Интеркалированные слоистые соединения

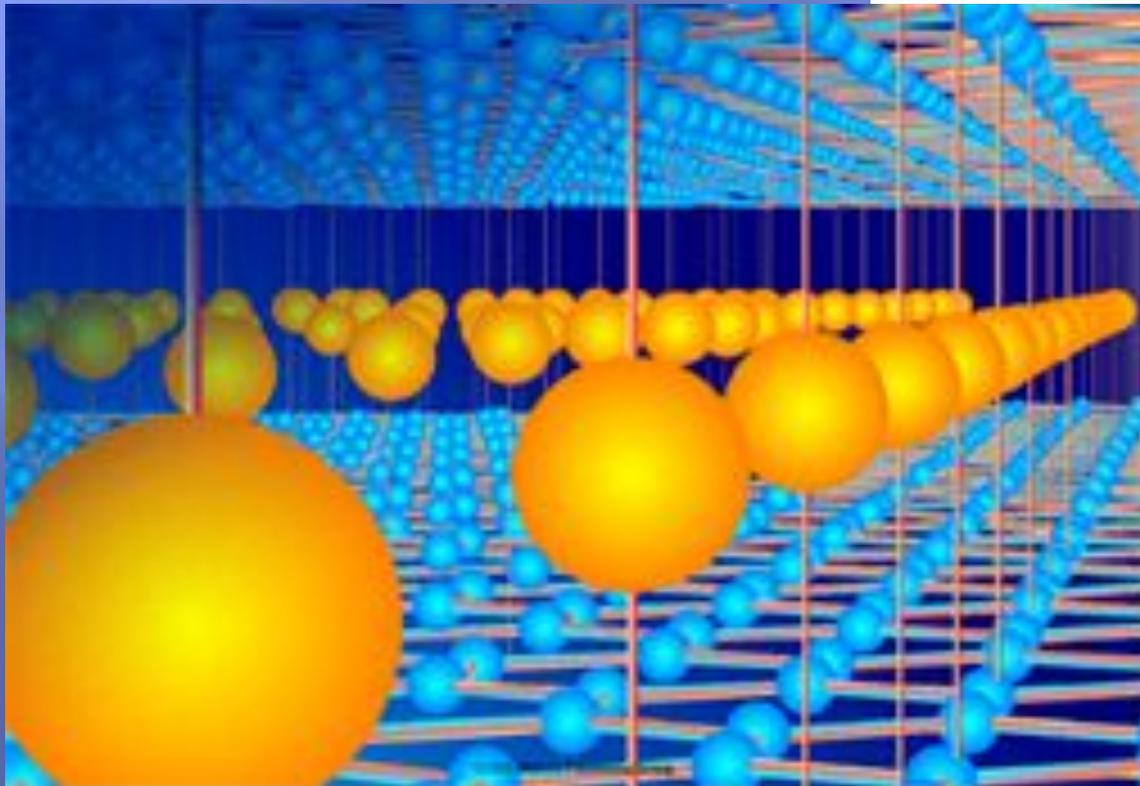
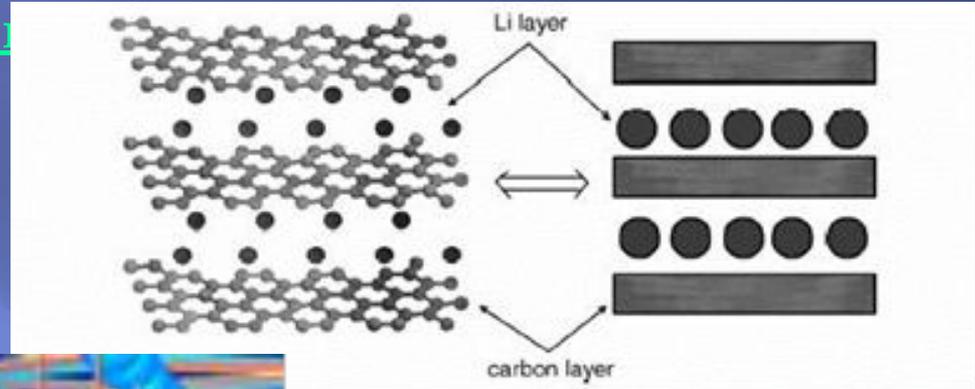
(аналогия между твёрдыми растворами внедрения и фазами внедрения)

*Реакция вхождения атомов или даже молекул или ионов между слоями структуры – матрицы (“хозяина”) называется интеркаляцией, а сами продукты – интеркалатами.*



Структуры типичного “хозяина” графита - слева и графена (монослой графита) - справа

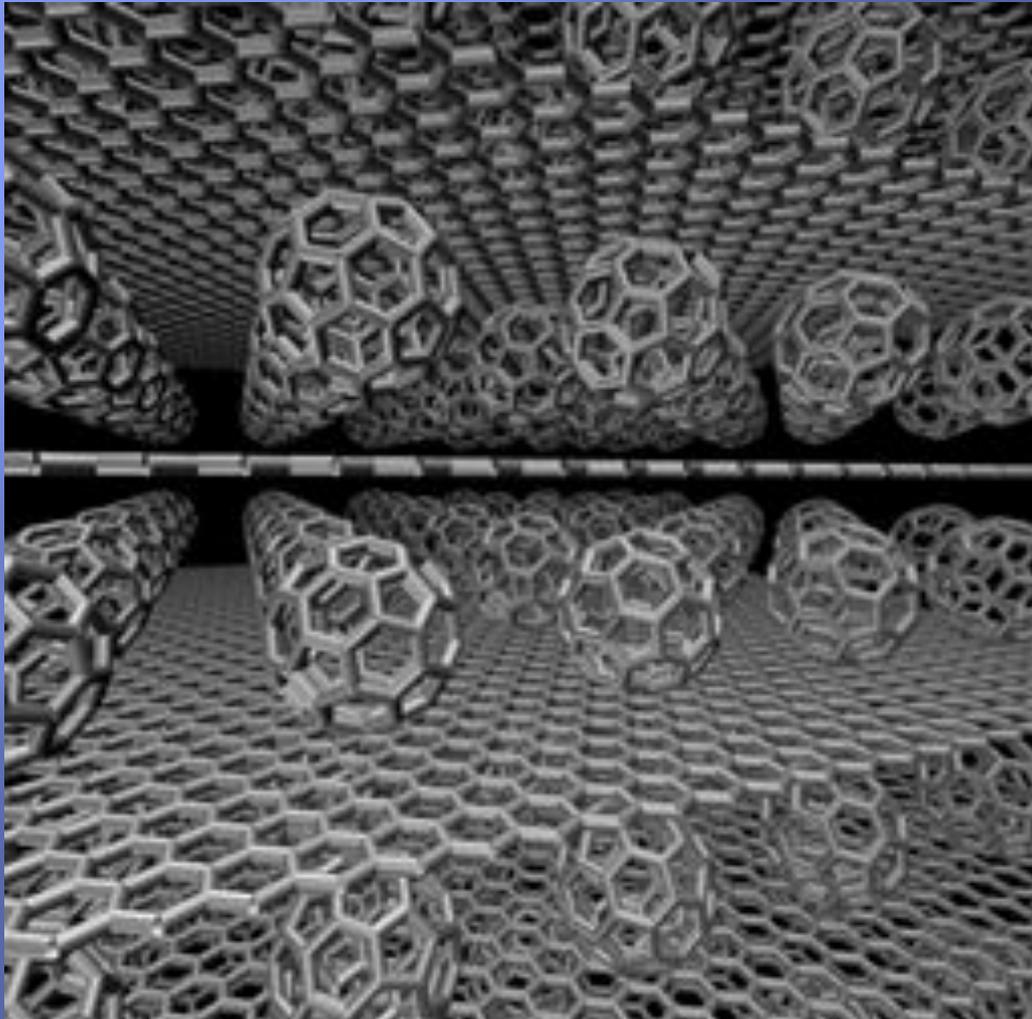
# Интеркалированные слоистые соединения (аналогия между твердыми растворами внедрения и фазами внедрения, ...)



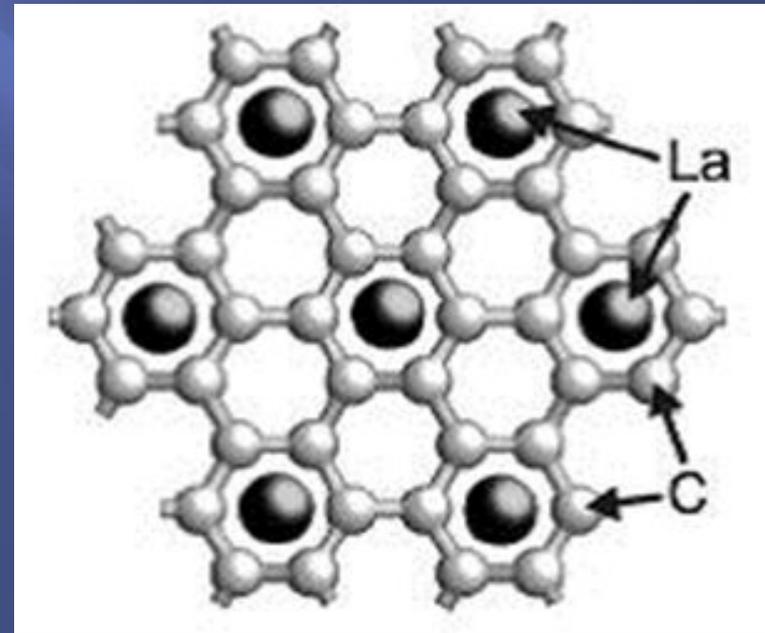
Интеркалат лития в графите:  
упорядочение внедренного  
вещества

# Интеркалированные слоистые соединения

(аналогия между твердыми растворами внедрения и фазами внедрения, продолжение)



Интеркалированные соединения:  
 $(C_{60})_x C$  (слева),  $LaC_8$  (показан один слой, рис. справа)



# Интеркалированные слоистые соединения

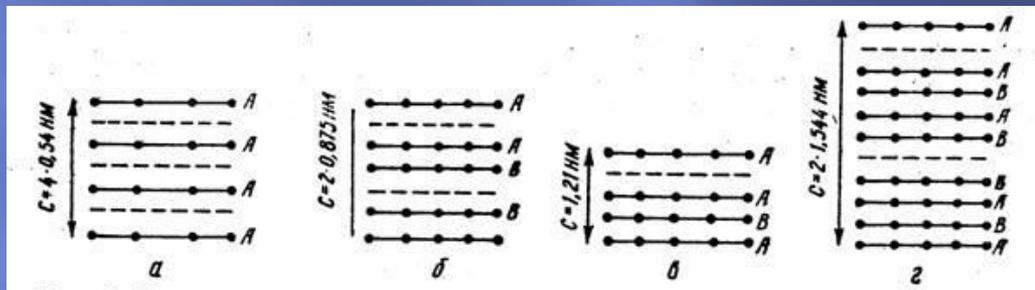
(аналогия между твердыми растворами внедрения и фазами внедрения,  
продолжение)

Соединения внедрения графита (СВГ) – частный случай интеркалатов.

СВГ делятся на два широких класса: донорные и акцепторные. Перераспределение электронной плотности между молекулами интеркалянта и атомами углерода в СВГ акцепторного типа приводит к появлению дополнительного количества делокализованных дырок в графитовых слоях. В донорных соединениях внедренные вещества отдают свои валентные электроны, и проводимость осуществляется избыточными электронами в углеродных слоях.

Акцепторные соединения образуются при внедрении таких веществ, как галогены, галогениды металлов, кислоты.

Донорные соединения образуются при внедрении щелочных или щелочноземельных металлов в графитовую матрицу. Примерами соединений донорного типа являются  $C_4K$ ,  $C_8Li$ ,  $C_8Ca$ . Акцепторные соединения имеют более сложный состав, например  $C_{16}Br_2$ ,  $C_{20}FeCl_3$ ,  $C_{16}ICl$ ,  $(C_{24})^+HSO_4^-$  и т.д.

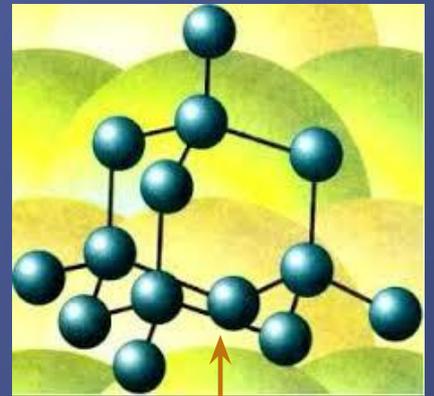


Кроме того, известны СВГ, в которых межслоевые пространства попеременно заняты двумя интеркалирующими агентами. Это так называемые гетеросоединения, типичным примером которых является СВГ с  $CuCl_2$  и  $ICl$ .

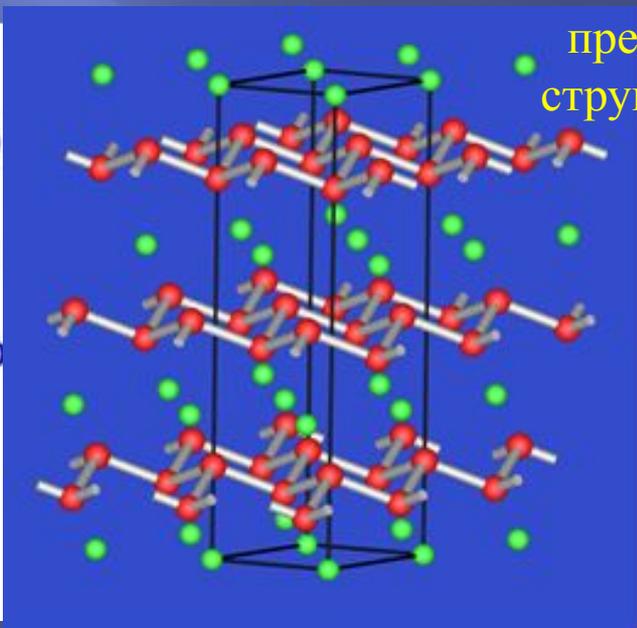
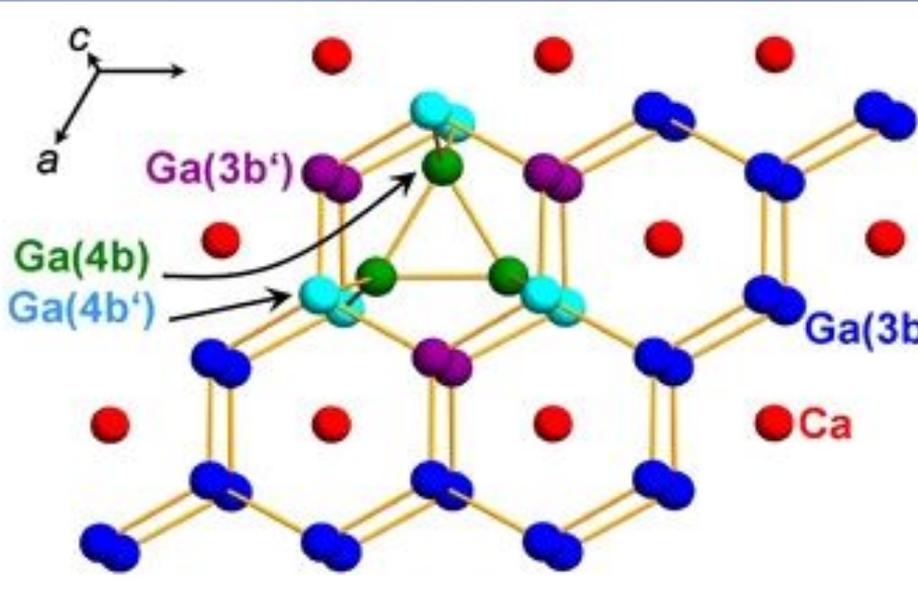
Они еще более расширяют возможности получения новых материалов с уникальным набором свойств. При интеркаливании всегда происходит значительное (в 2-3 раза) увеличение расстояния между графитовыми слоями и может нарушиться порядок чередования слоев, характерный для монокристаллического графита. Отличительной особенностью СВГ является наличие целого спектра соединений одного и того же интеркалянта, различающихся составом и строением. Они называются ступенями. Номер ступени  $N$  равен числу графитовых сеток между ближайшими слоями внедренного вещества.

## Фазы Цинтля (фазы, подобные интеркалатам)

Ф а з ы Ц и н т л я -бинарные, тройные и более сложные соединения, включающие наиболее активных s-металлов с sp-элементами и (металлами и неметаллами) IIIa-VIa гр., характеризующиеся образованием групп одинаковых sp элемента. Примеры фаз Цинтля - высшие ( $\text{CaV}_6$  с октаэдрическими группировками  $\text{V}_6$  и др.),  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ , в к-ром м.б. выделены группы  $[\text{Li}_{22}\text{Si}_4]^{6+}$  и  $[\text{Li}_{20}\text{Si}_6]^{4-}$  и т.д. Особенность фаз Цинтля – гомодесмические связи и перенос заряда от атомов наиболее активных металлов к цепочкам элементов с полуметаллической и неметаллической природой.



Сжатие стр-ры алмаза по определенным направлениям превращает ее в структуру графита

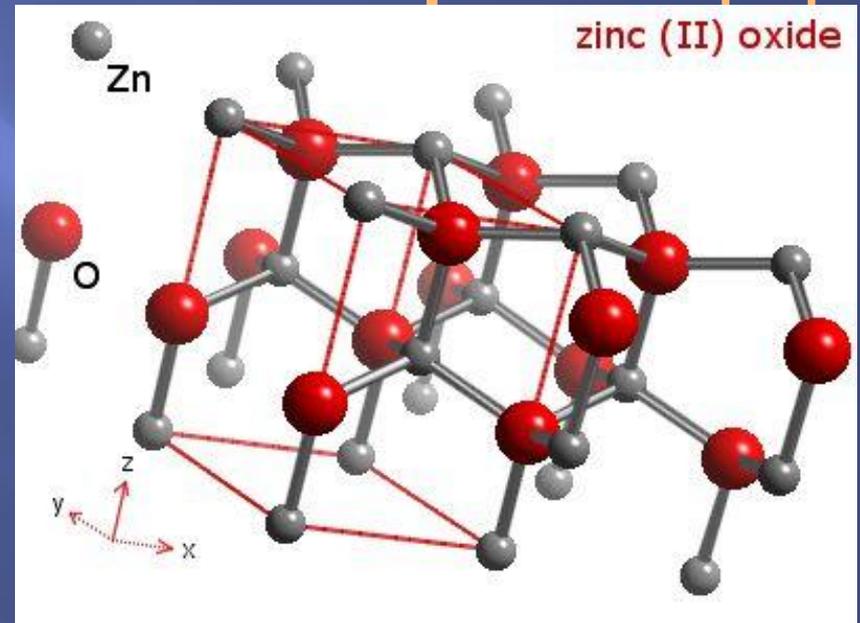
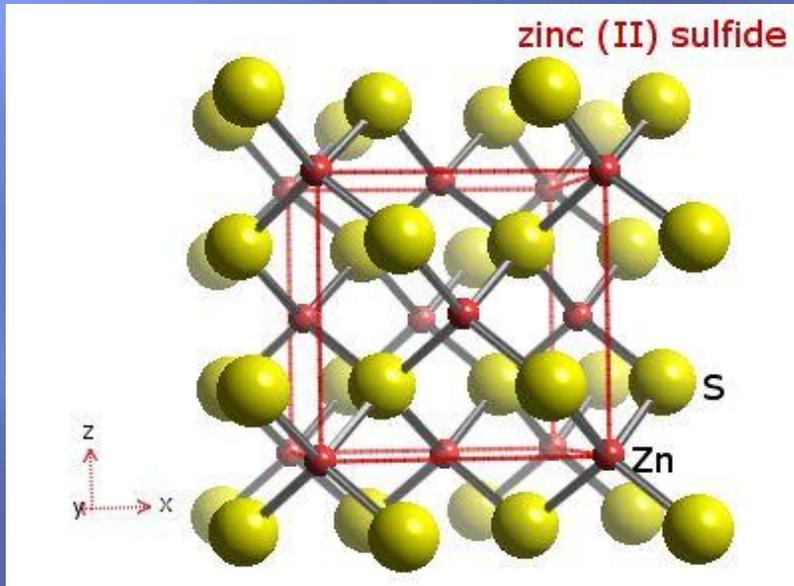


Структура фаз Цинтля:  $\text{CaGa}_2$  (слева) и  $\text{CaSi}_2$  (справа)

# Валентные соединения

Структурные типы вюрцита и  
сфалерита: наиболее распространенный  
вариант для немолекулярных  
валентных фаз со стехиометрией  $A_1B_1$

Структурный тип сфалерита



Структурный тип вюрцита

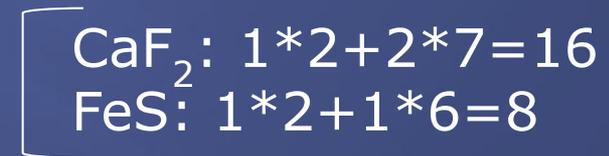
Характерны для  $ZnS$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $CdSe$ ,  $GaAs$ ,  $InSb$ ,  $AlP$  ( $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$ )

# Классические валентные соединения в немолекулярных структурах

## Примитивные правила устойчивости структурного типа для ионно-ковалентных структур

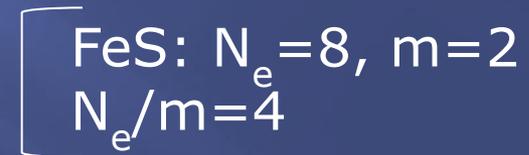
### Правило октета

Число валентных электронов в формульной единице должно быть кратно 8



### Правило Гримма-Зоммерфельда

Отношение числа валентных электронов к числу атомов в формульной единице должно быть равно 4



# Более универсальное правило устойчивости структурного типа для ионно-ковалентных структур

## Правило Музера-Пирсона

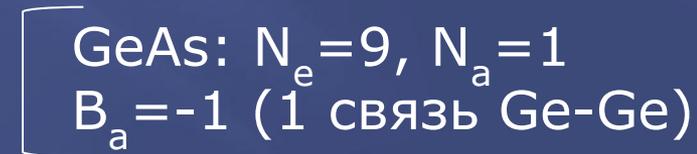
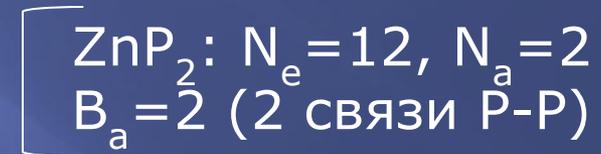
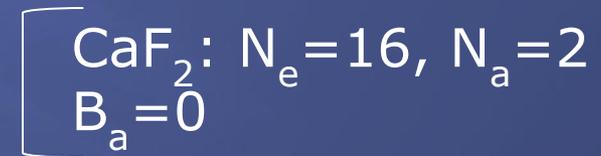
$$\frac{N_e}{N_a} + B_a = 8$$

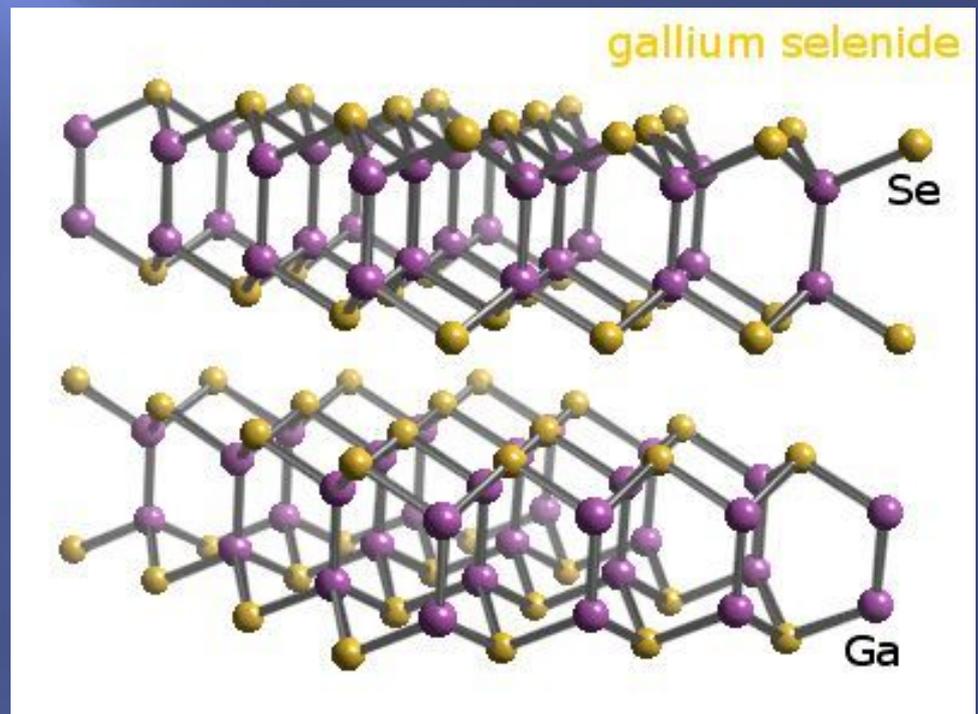
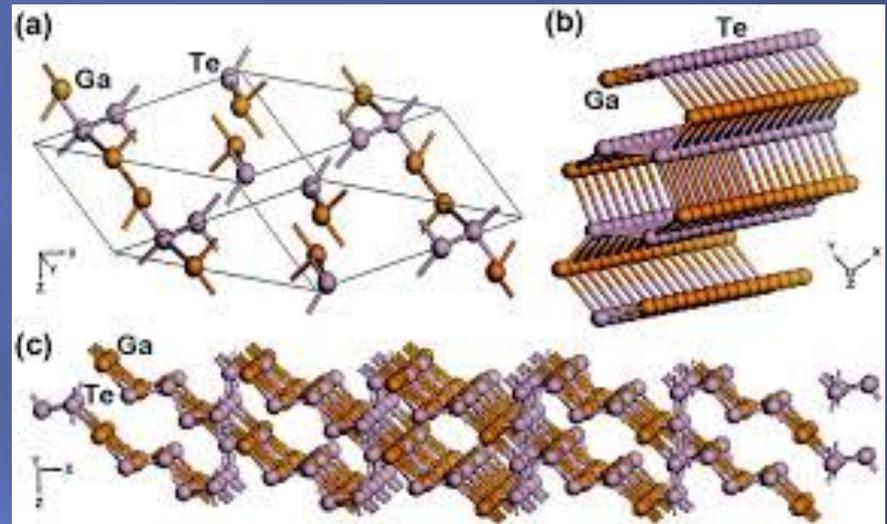
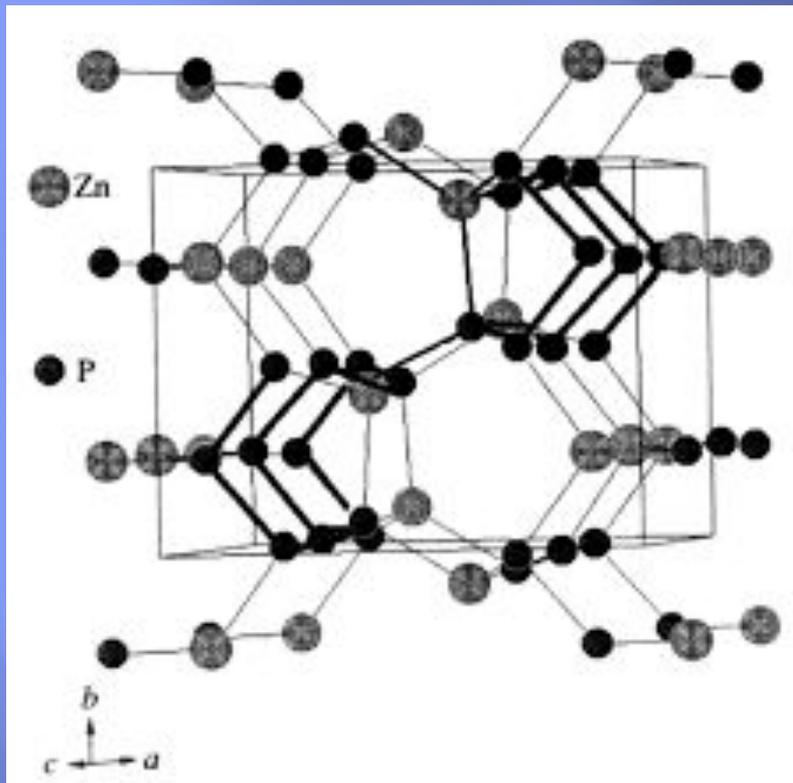
где:

$N_e$  – общее число валентных электронов в формульной единице

$N_a$  – общее число анионов в формульной единице

$B_a$  – число связей между атомами катионов (при  $B_a < 0$   $|B_a|$  указывает число катион-катионных связей)





Примеры структур с “анион-анионными” (слева:  $ZnP_2$  с P-P связями) и “катион-катионными” связями (справа:  $GaTe$ ,  $GaSe$  со связями Ga-Ga).

# Генезис различных фаз по типу усложнения химического взаимодействия:

Расслоение → Эвтектика → Ограниченные тв. р-ры  
→ неограниченный ряд твердых растворов →  
Соединения Курнакова → Фазы Лавеса →  
Фазы внедрения (Хэгга) →  
Соединения Юм-  
Розери → Интеркалированные  
соединения → Фазы Цинтля → Валентные  
соединения → Соединения высших  
порядков (комплексные соединения)