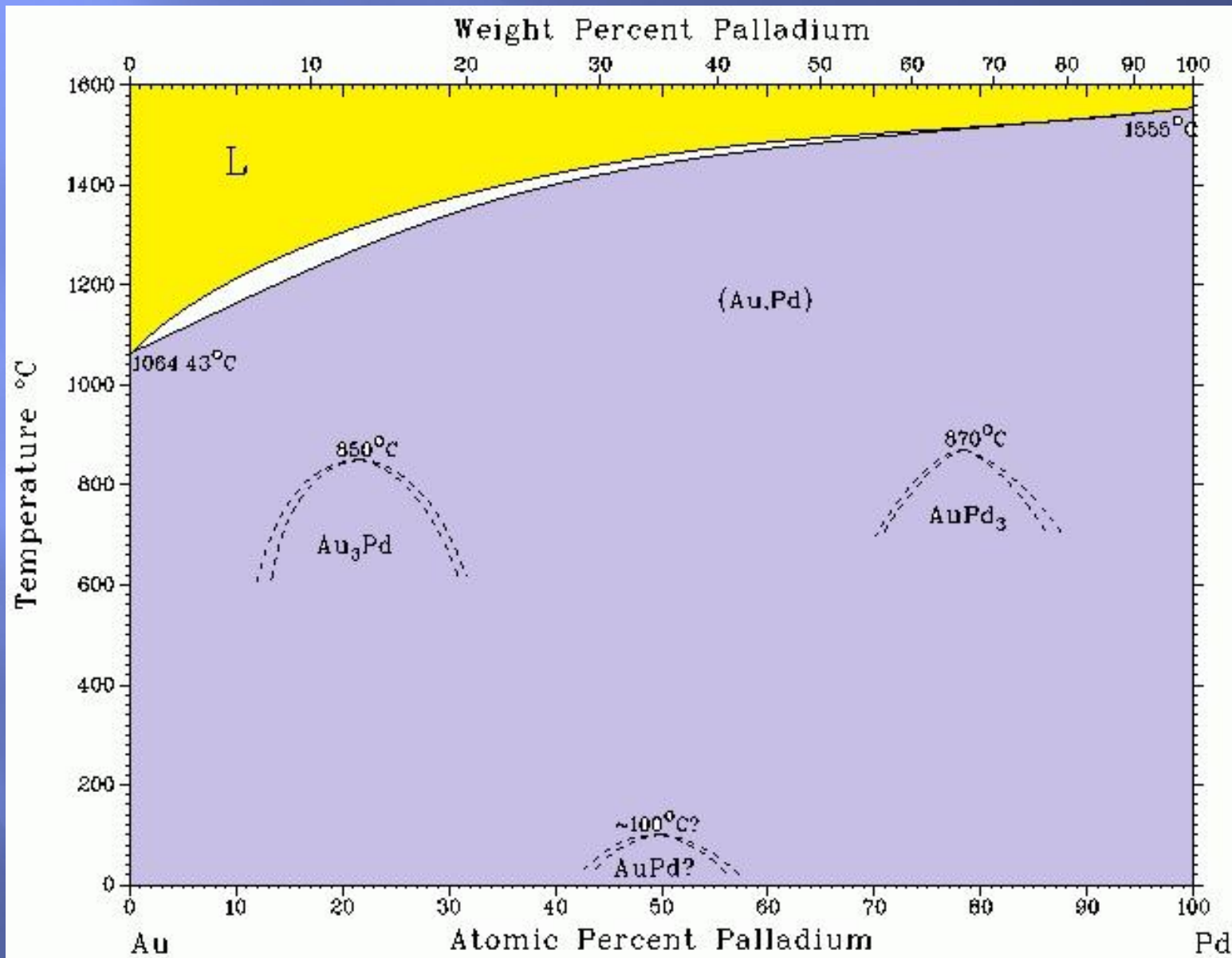


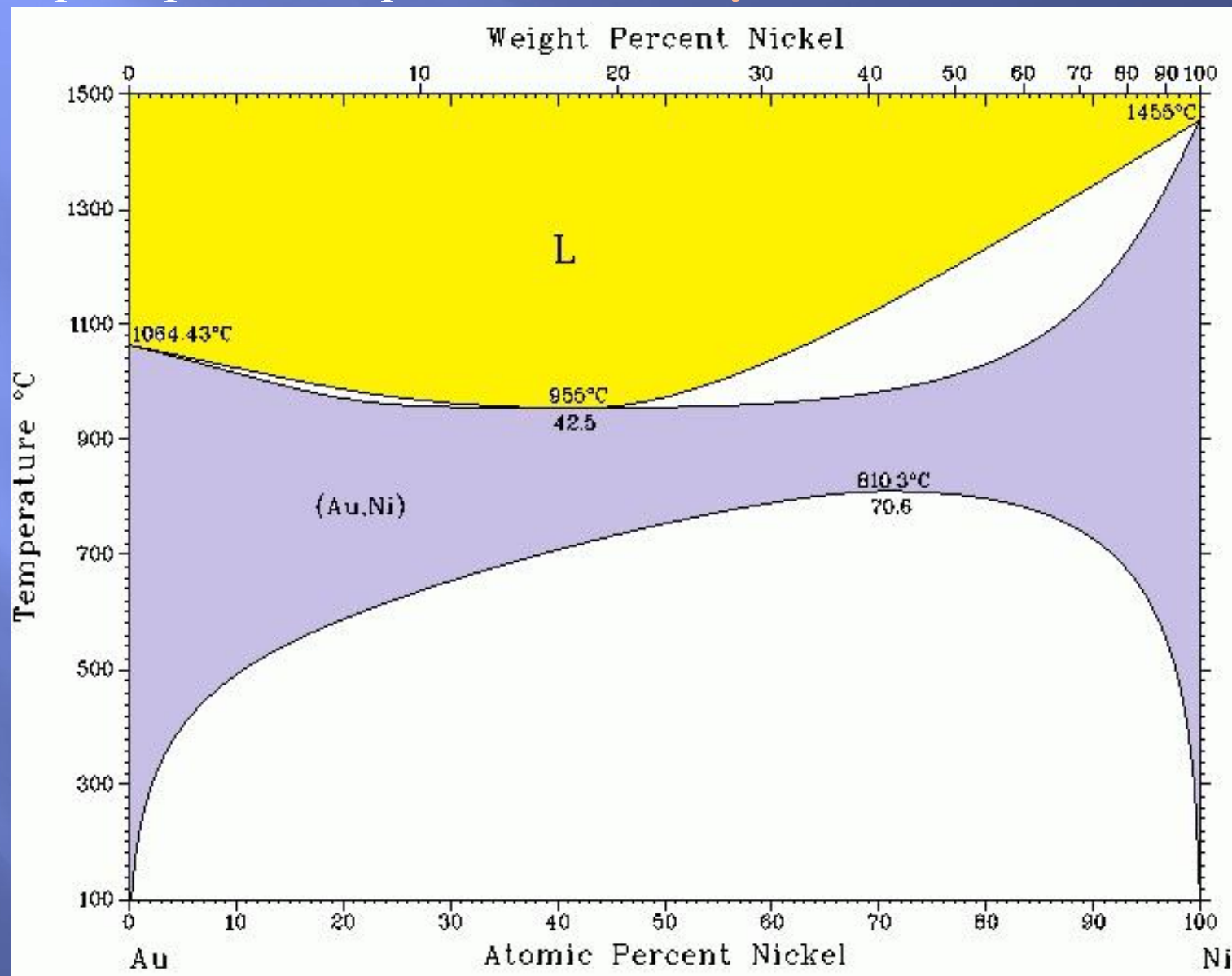
Непрерывные твердые растворы случай без точек конгруэнтного плавления



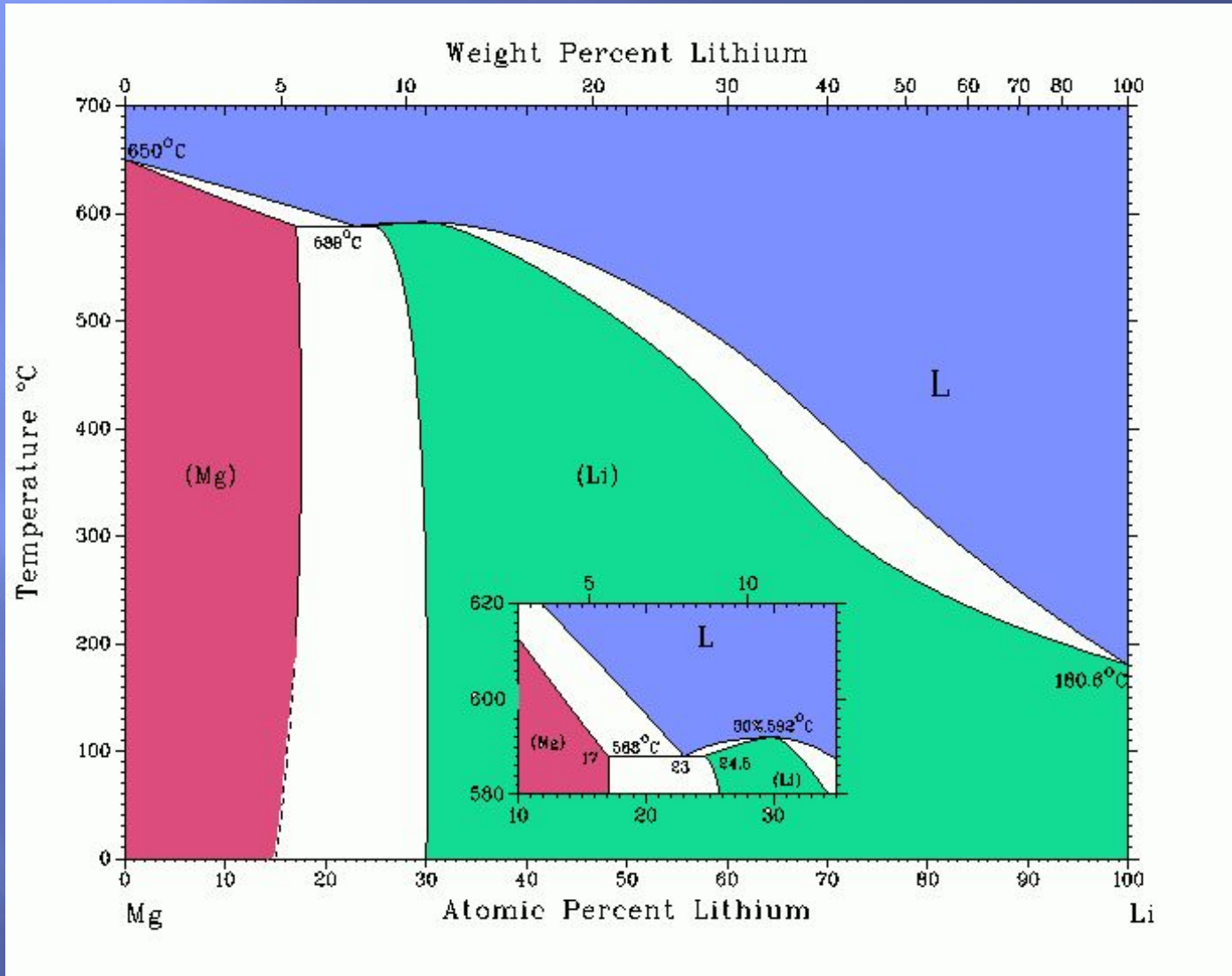
Требования к компонентам, при соблюдении которых возможно образование НТР:

- - 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.).

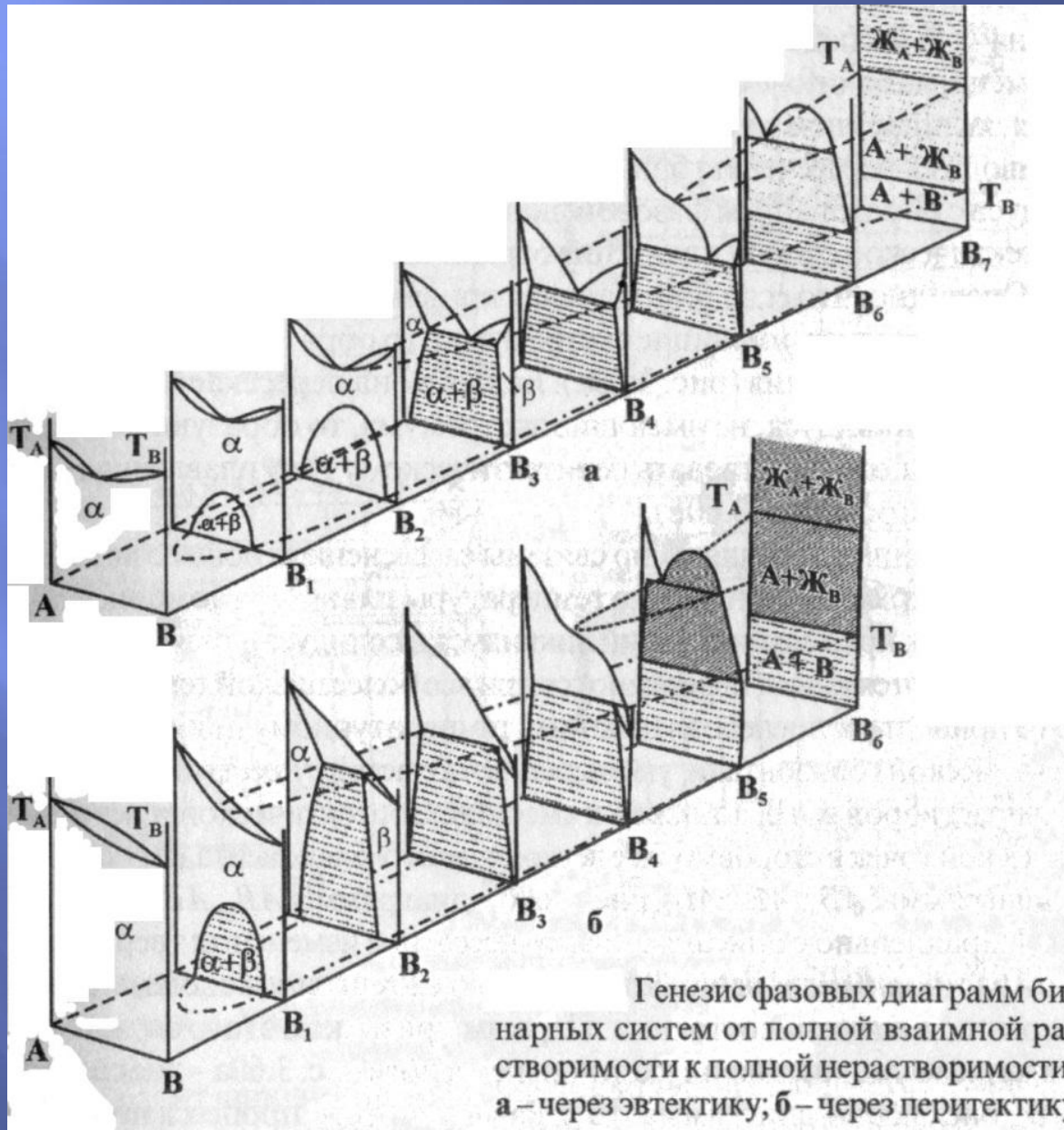
Непрерывные твердые растворы:
пример T - x диаграммы с **минимумом** точки плавления



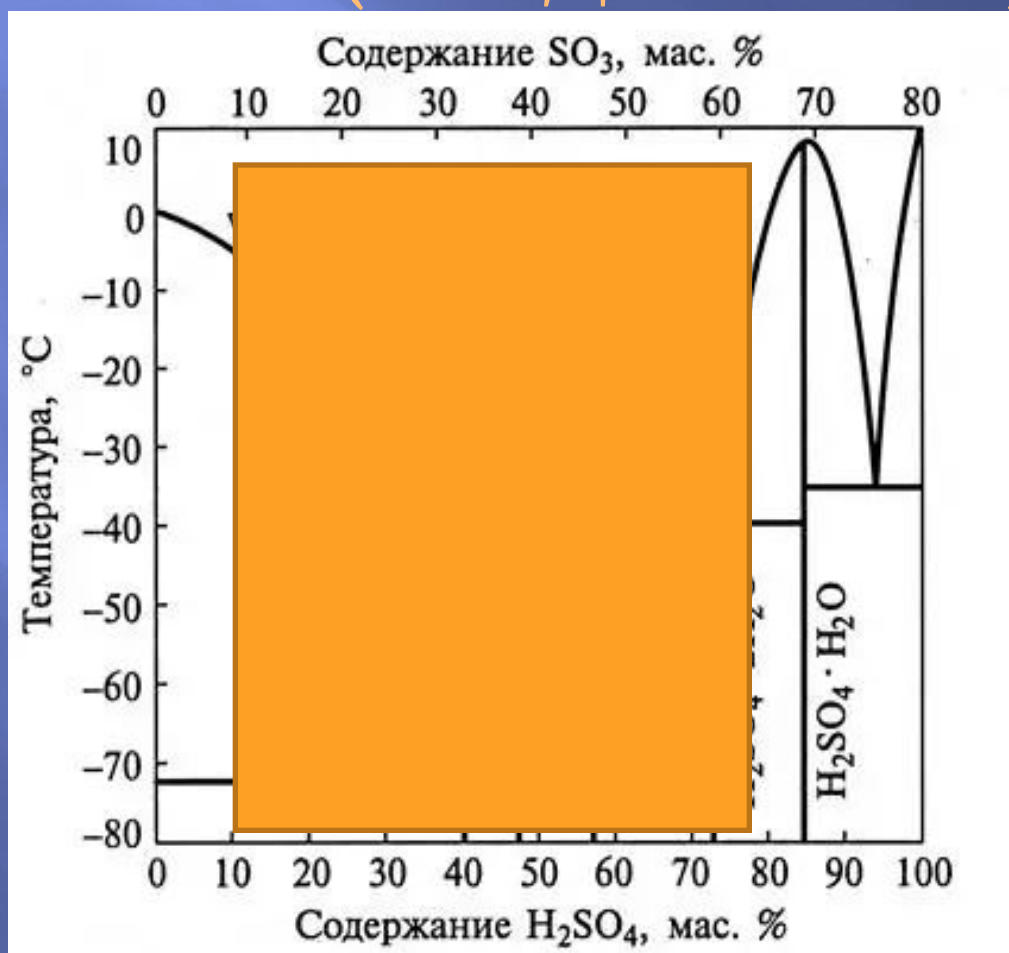
Широкогогомогенные твердые растворы:
пример T - x диаграммы с **максимумом** точки плавления



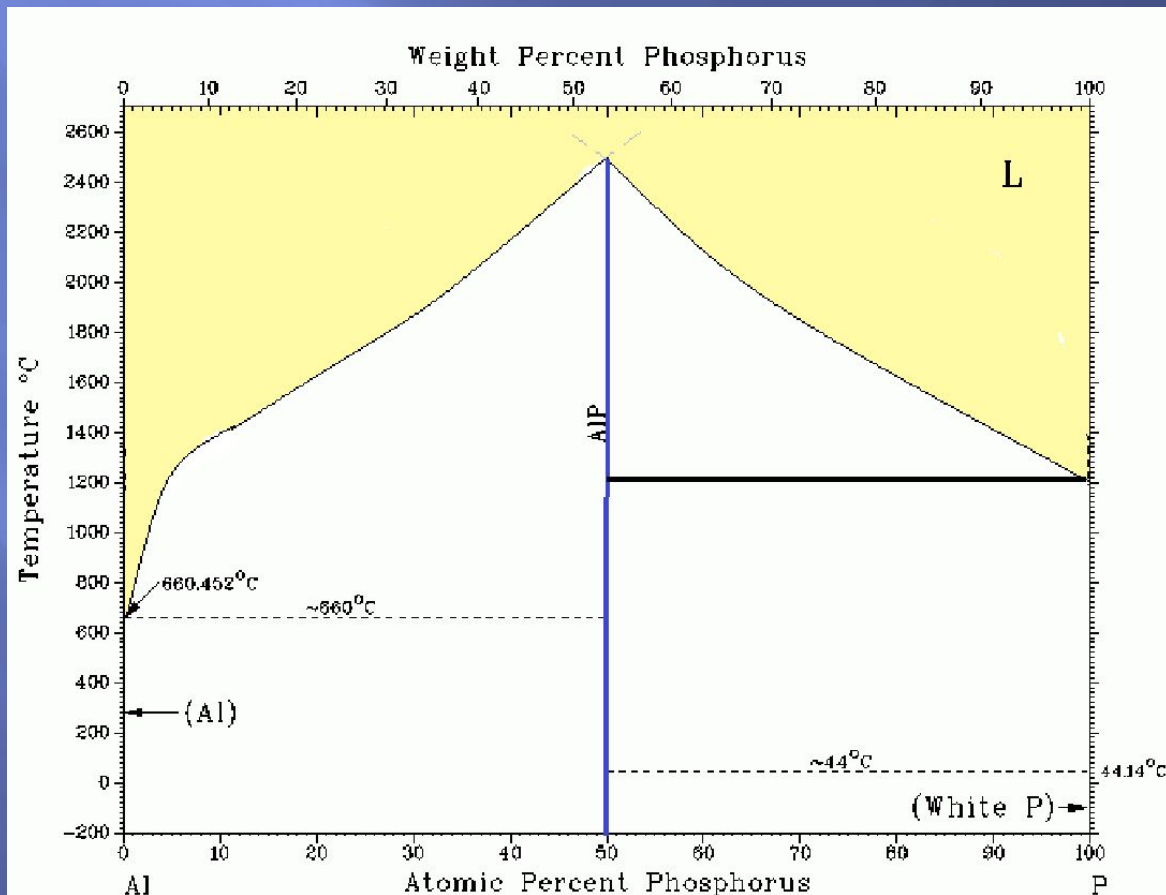
Генезис ФД от полной нерастворимости (во всех агрегатных состояниях) к полной растворимости (или наоборот – с какого края рассматривать)



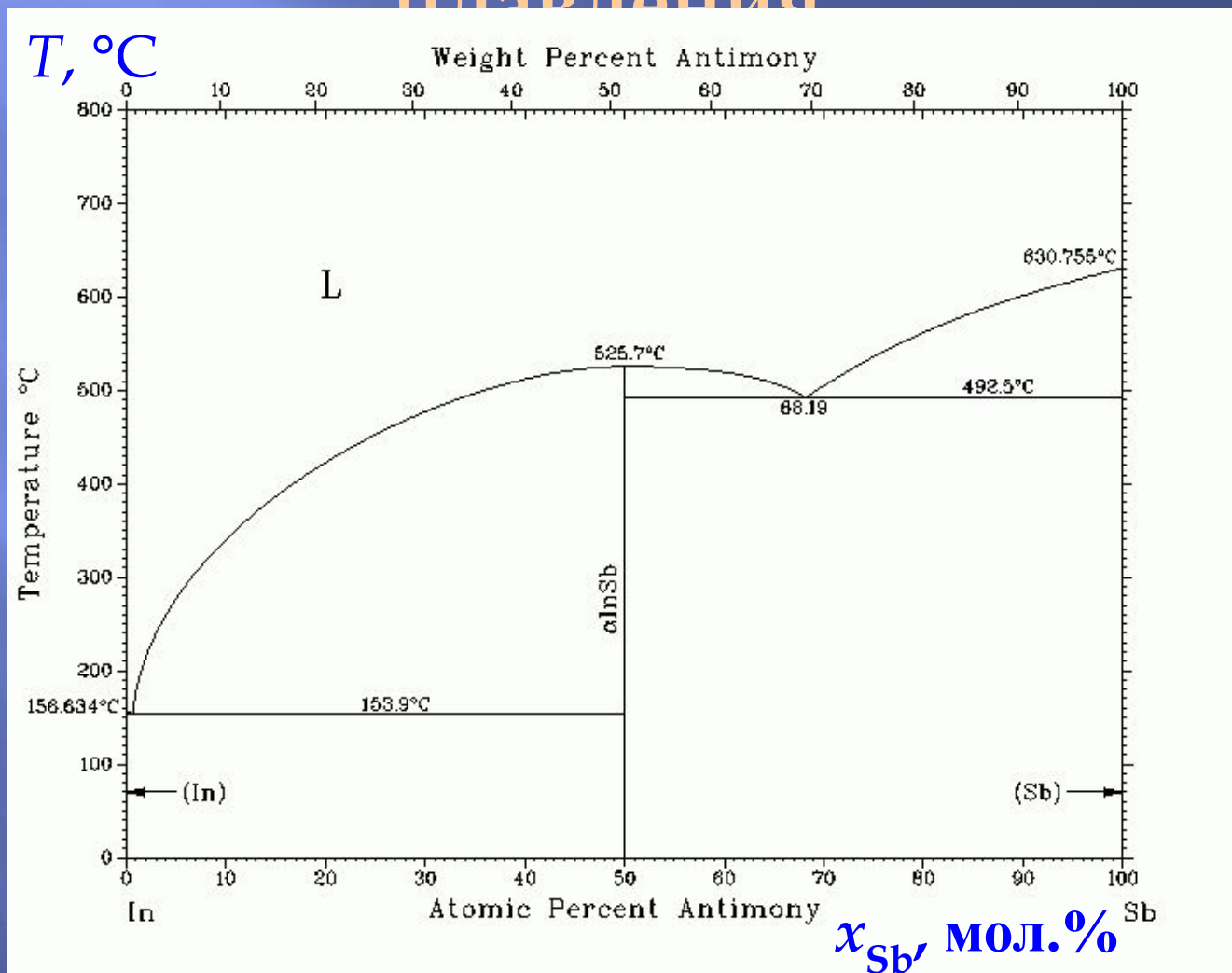
ДИАГРАММЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ (СОЕДИНЕНИЙ)



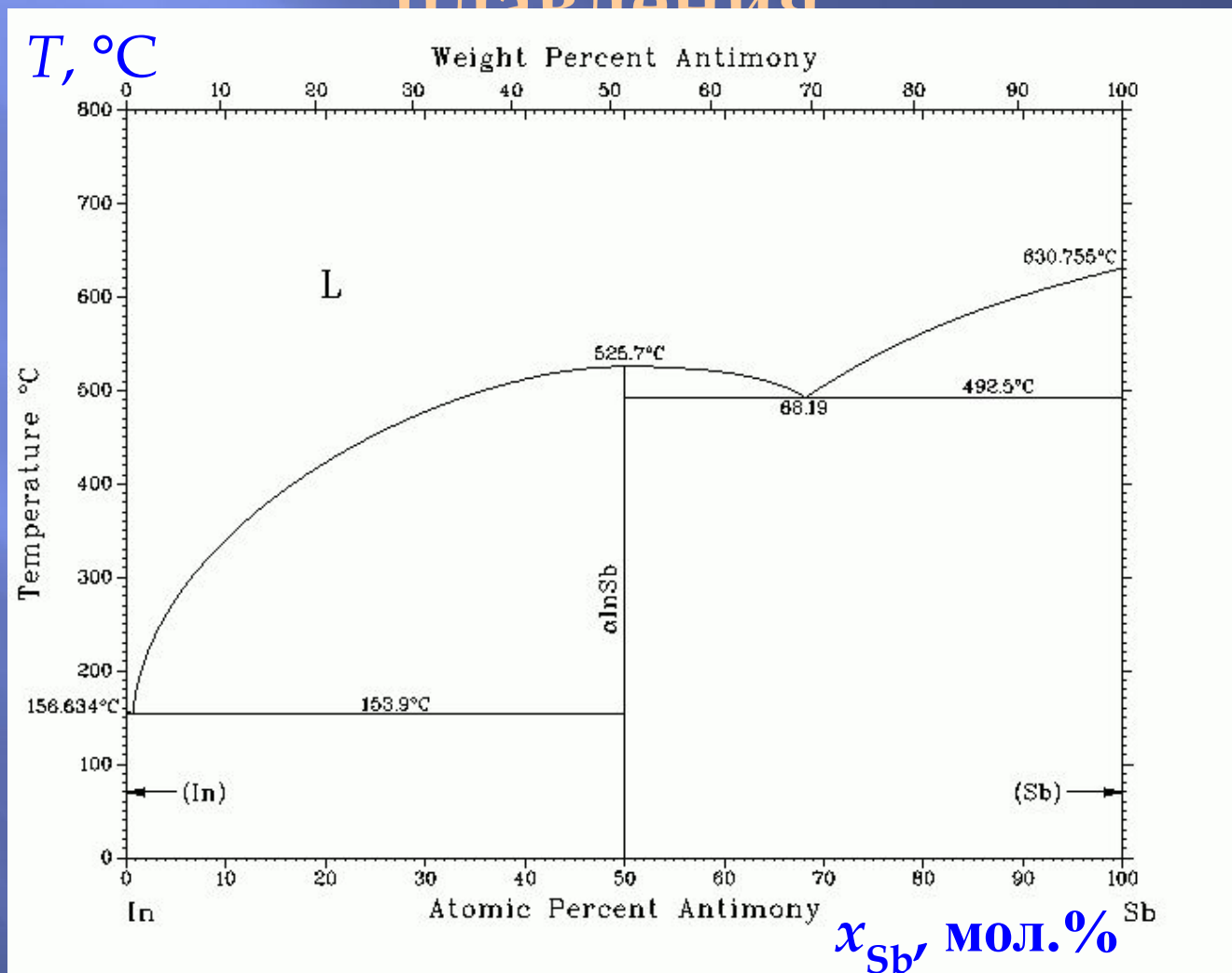
Диаграммы с образованием индивидуальных промежуточных фаз (соединений)



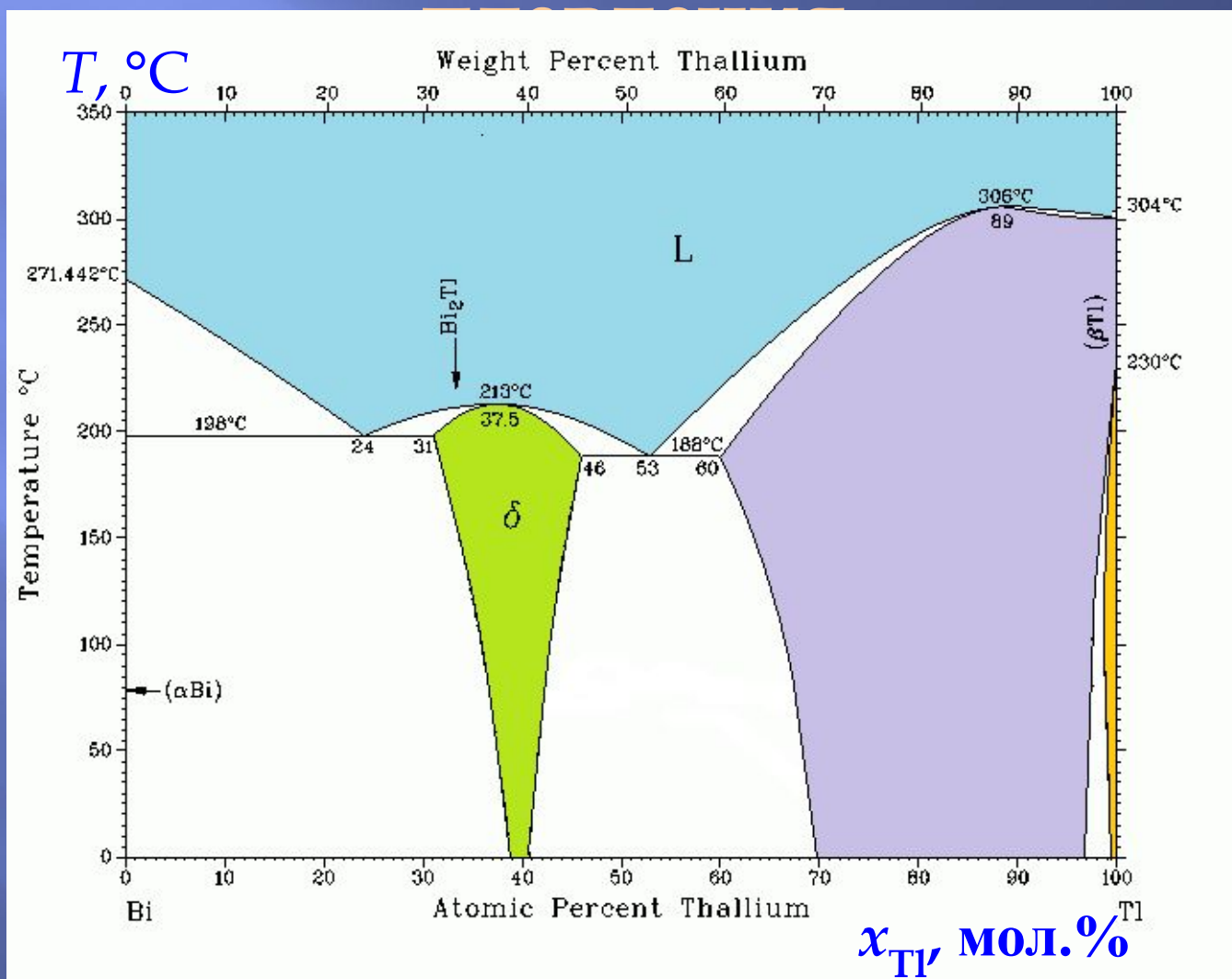
Дистектический тип образования промежуточной твердой фазы (диаграмма с конгруэнтным типом плавления)



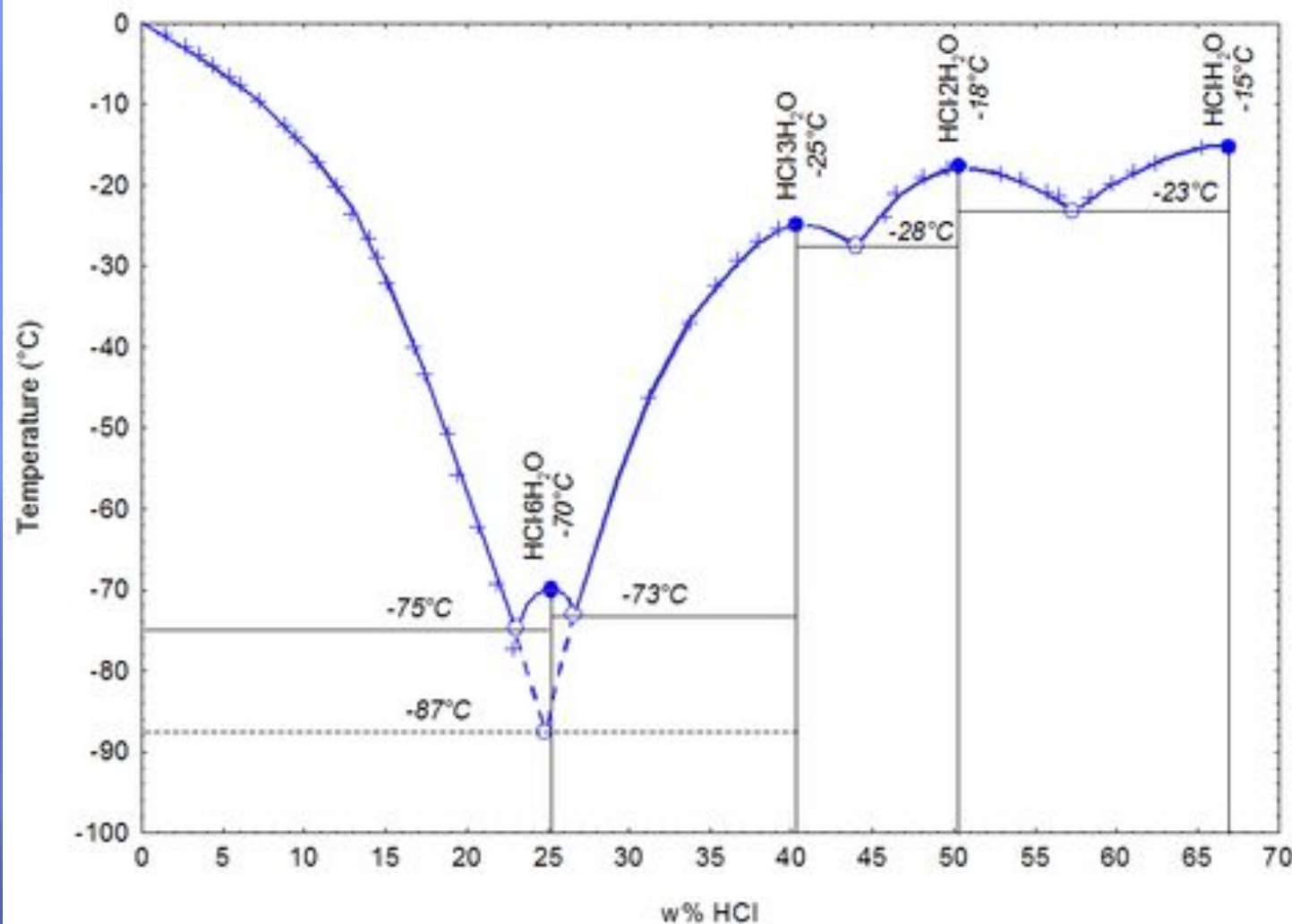
Дистектический тип образования промежуточной твердой фазы (диаграмма с конгруэнтным типом плавления)



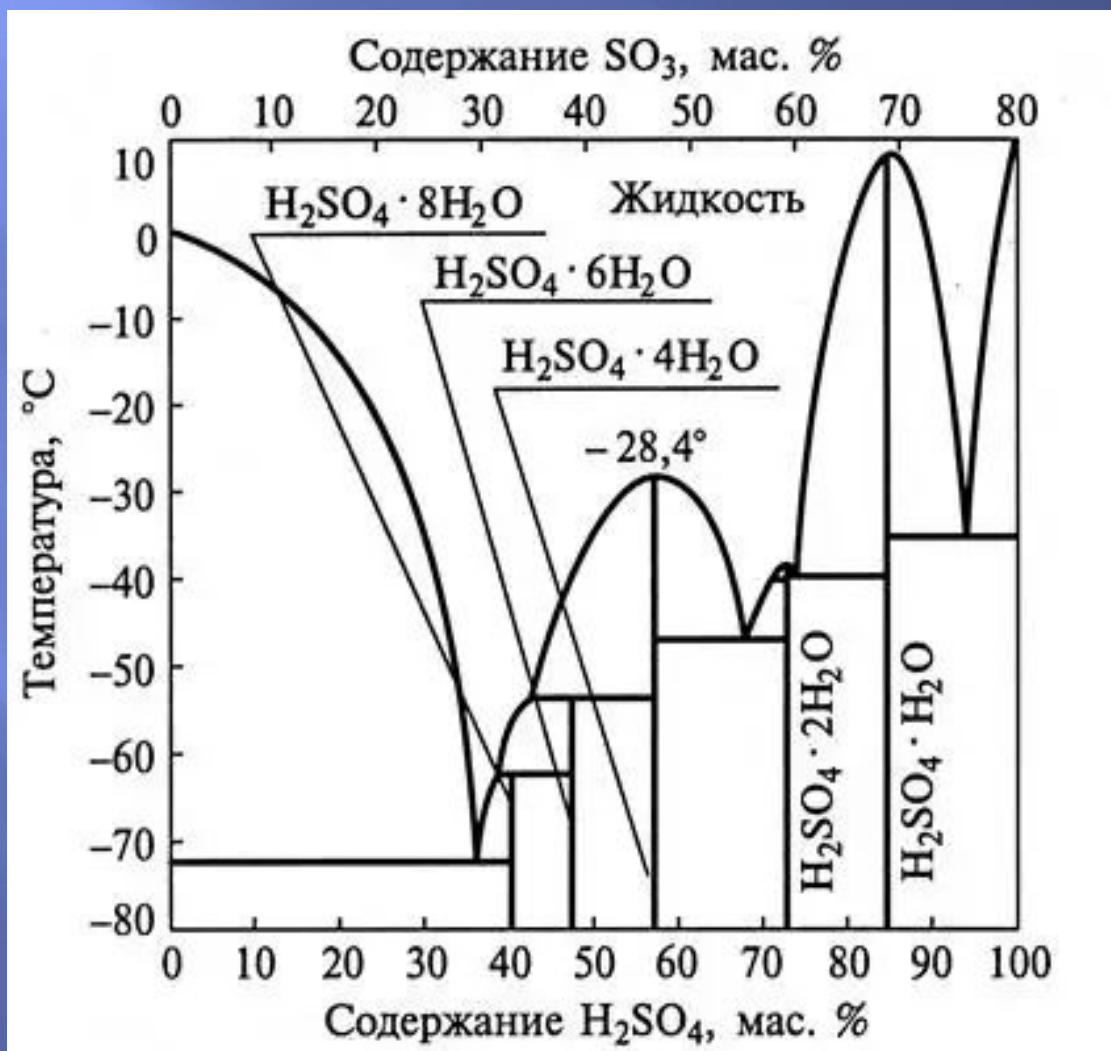
Дистектический тип образования промежуточной твердой фазы (диаграмма с с конгруэнтным типом



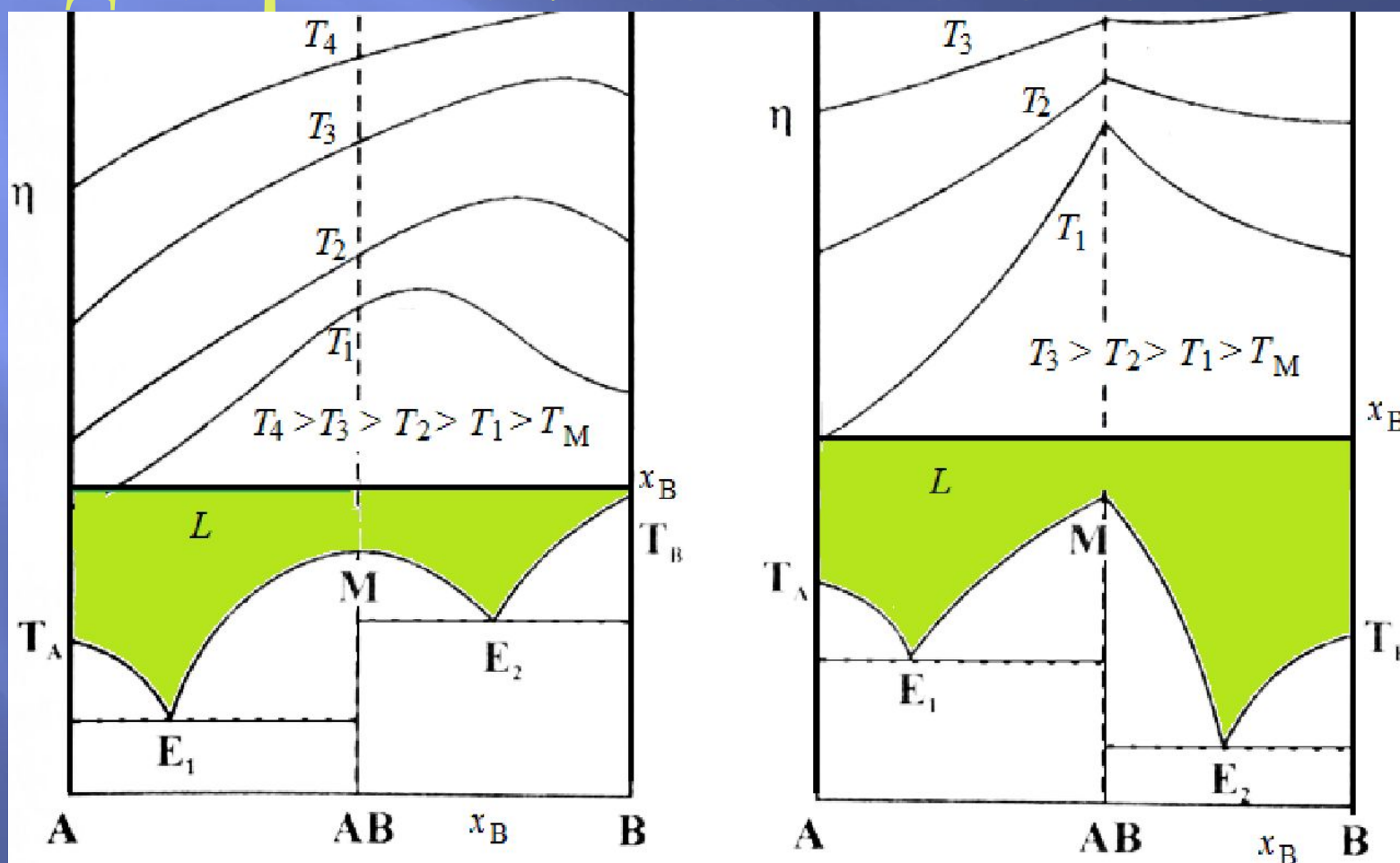
Образование индивидуальных промежуточных фаз в системе “вода – хлороводород”



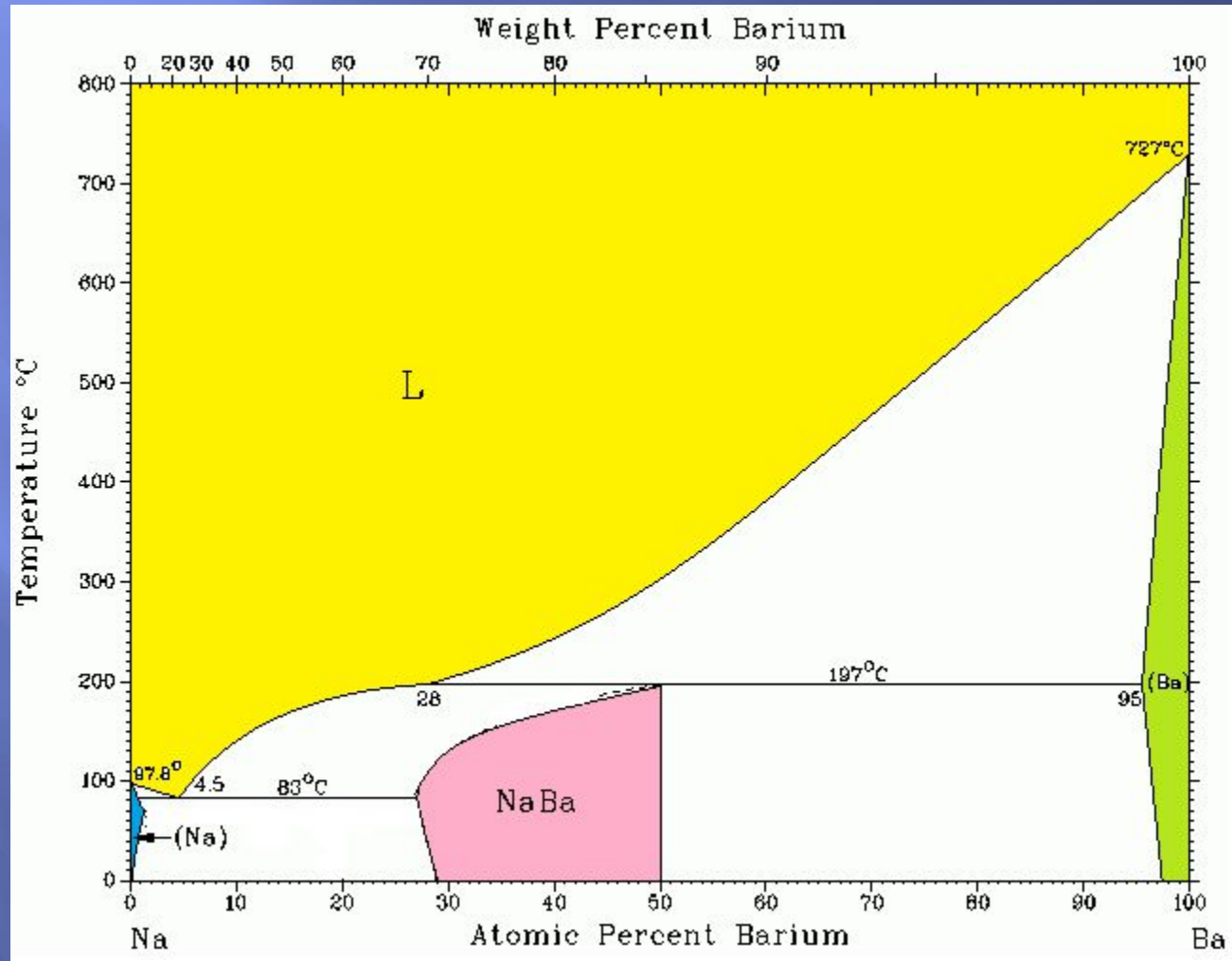
T-х диаграмма системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ в координатах температура – массовая доля (%) H_2SO_4



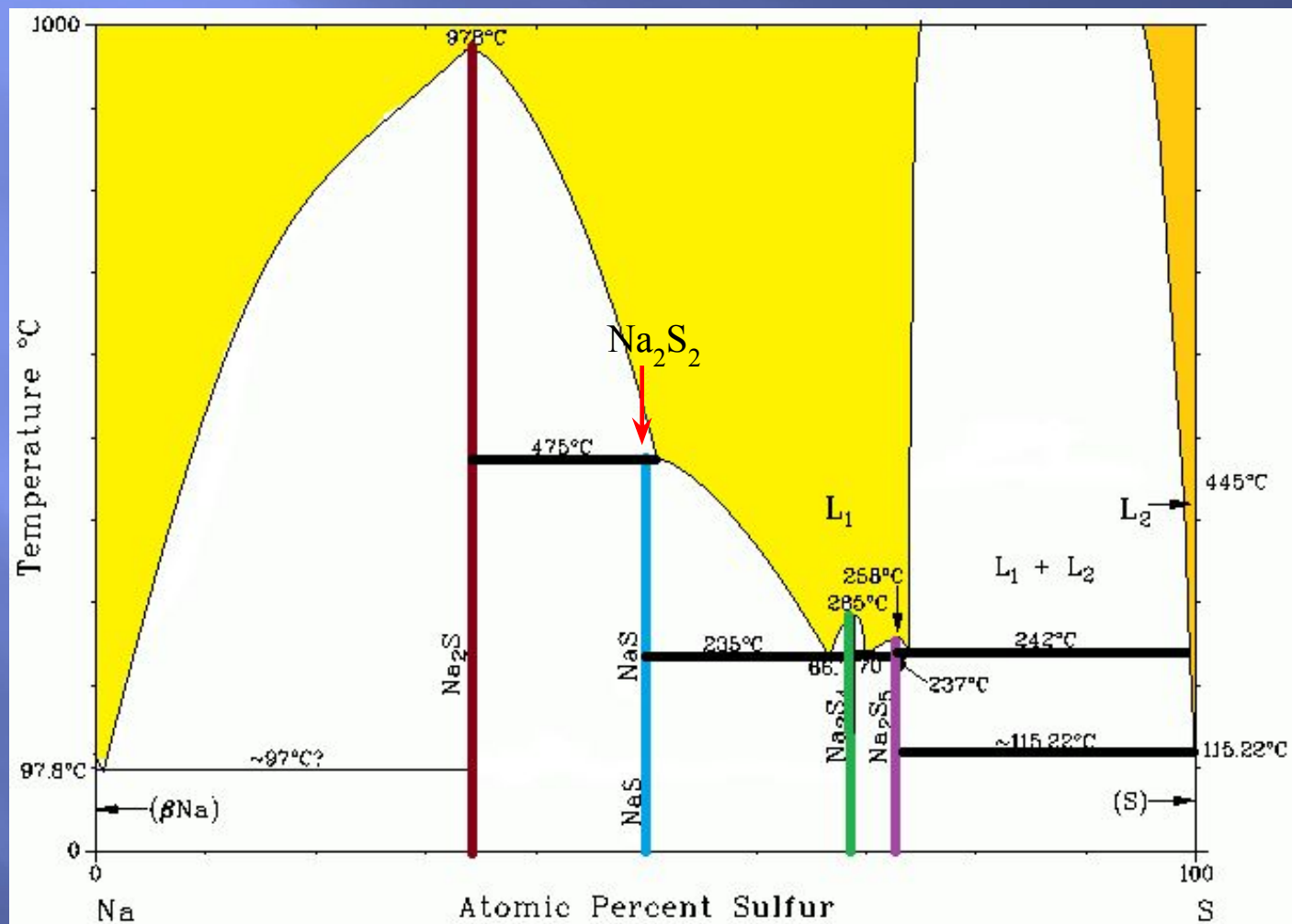
Гладкое и не-гладкое поведение линий ликвидуса на T - x диаграммах бинарных систем и зависимостей на диаграммах “состав-свойство”



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.

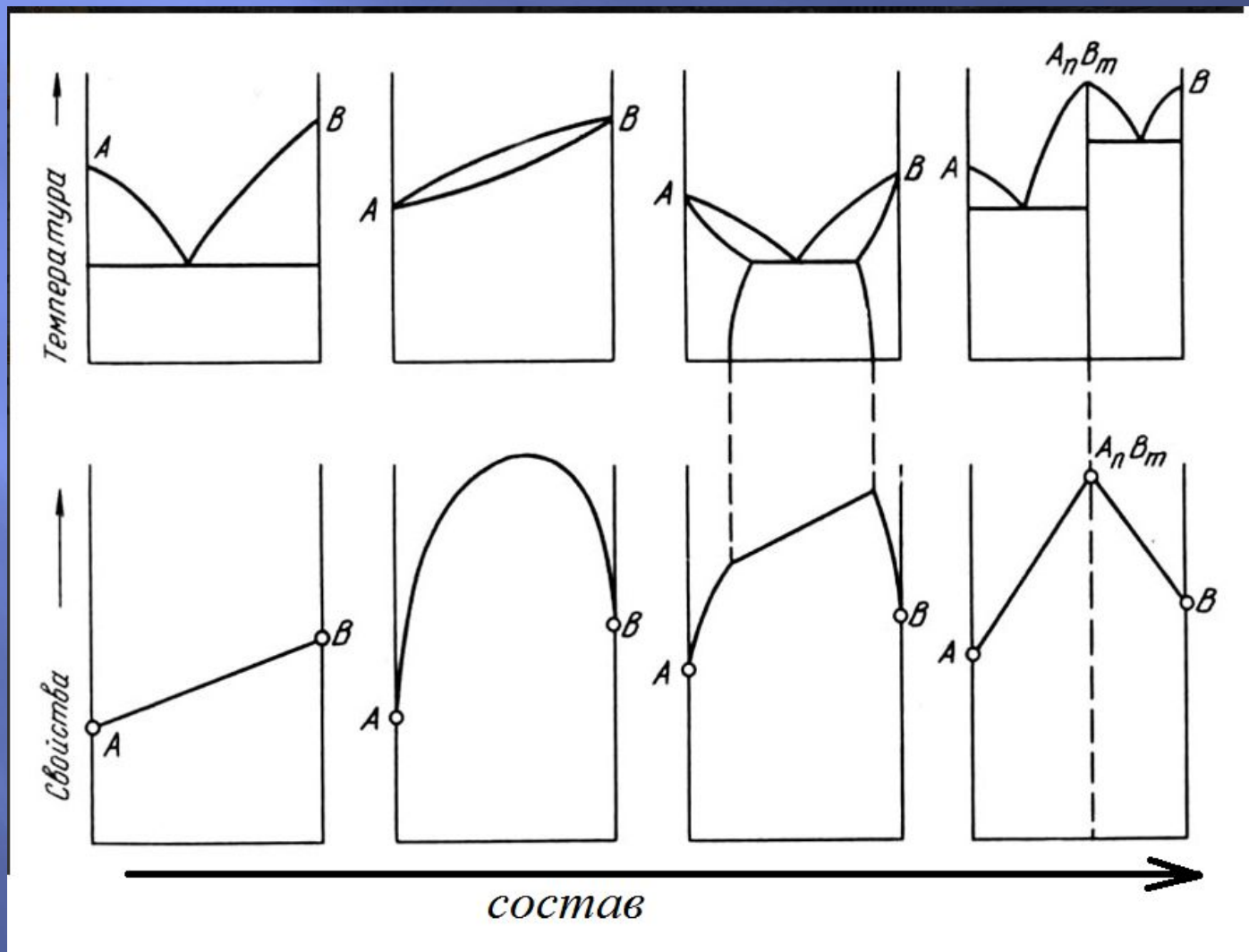
Для интерметаллидных систем твердость непрерывных твердых растворов как правило, достигает максимума при равных мольных концентрациях компонентов (т.е. около 50 мол.%) . Это происходит за счет максимального искажения кристаллической структуры при составах, близких 50 мол %. По той же причине электропроводность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

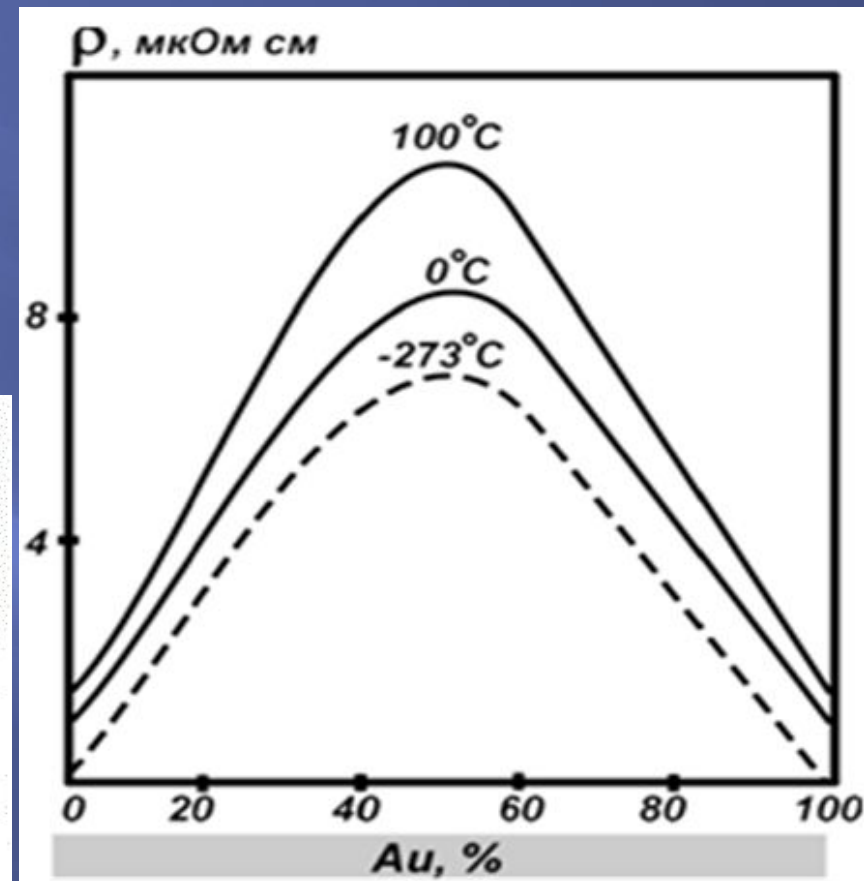
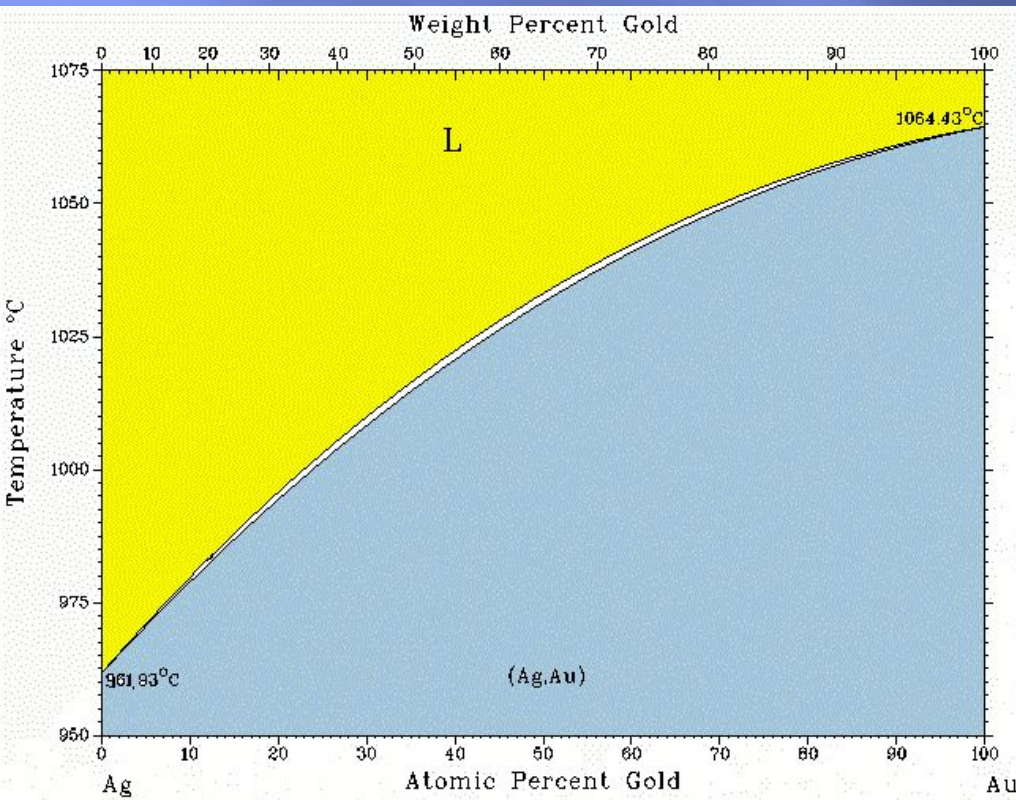
T-x диаграммы и диаграммы “состав – свойство”. Закономерности Курнакова

Иллюстрации к тексту на предыдущих страницах



Законы Курнакова

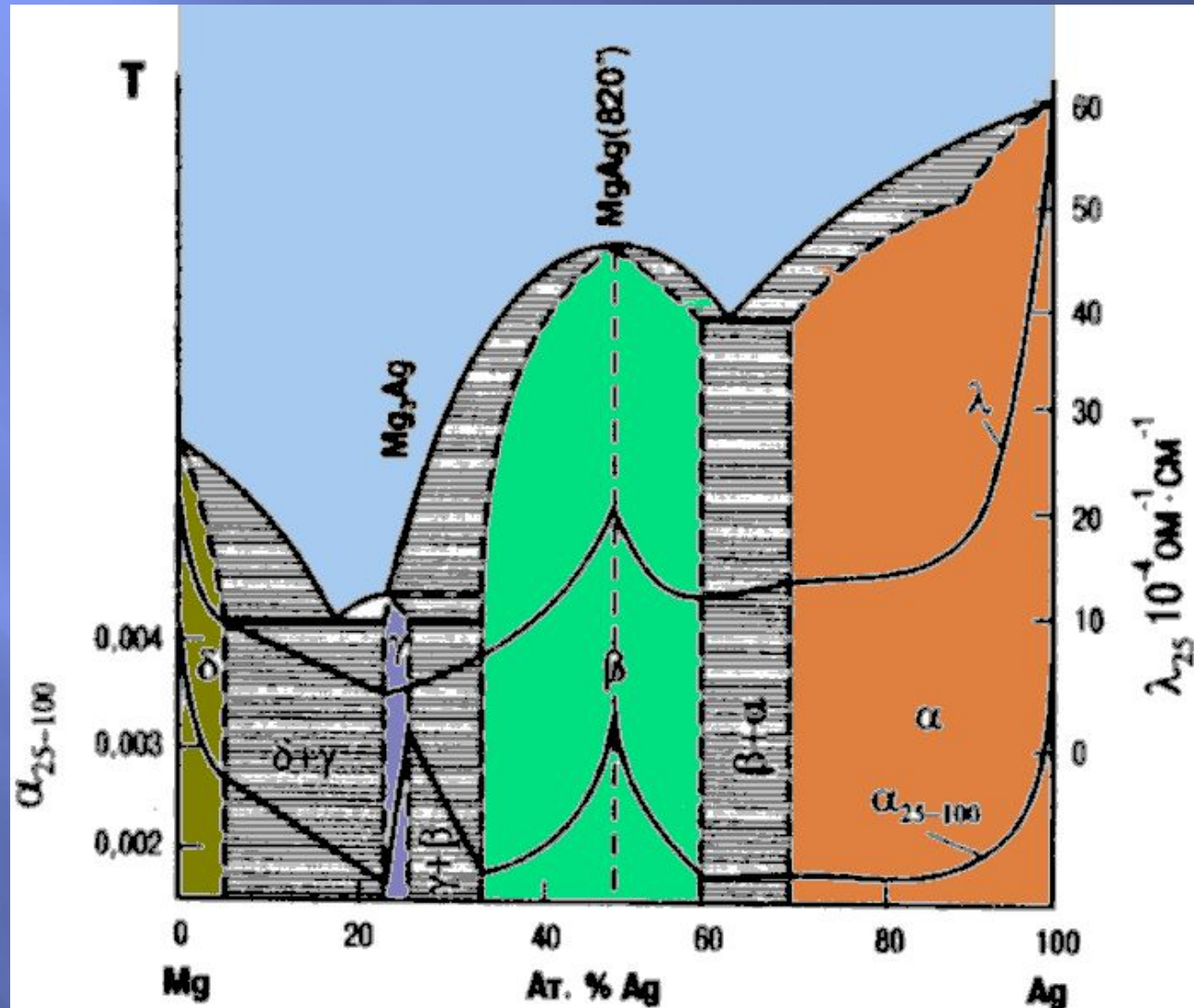
T - x диаграмма системы Ag-Au
И ...



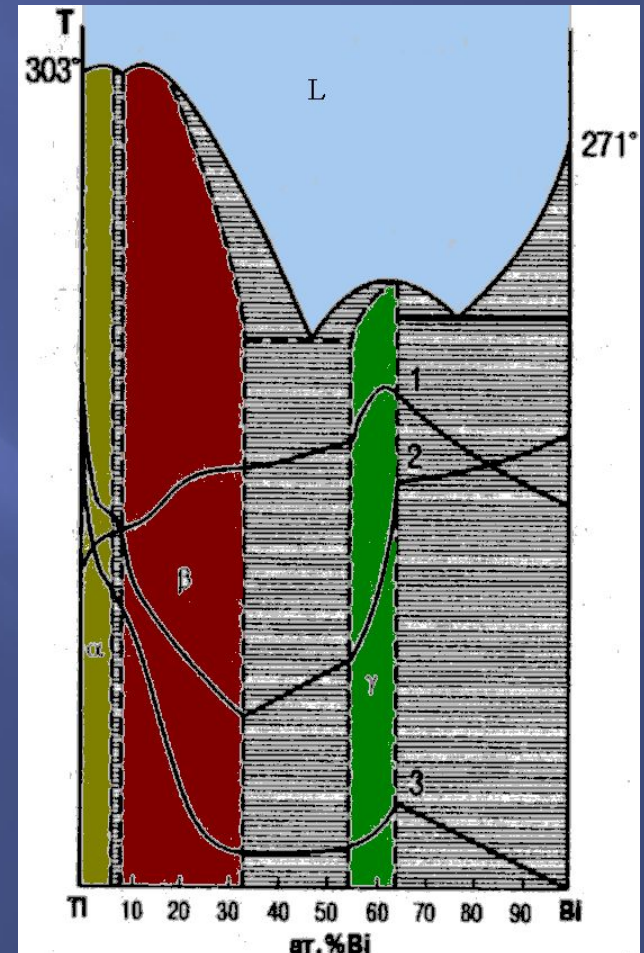
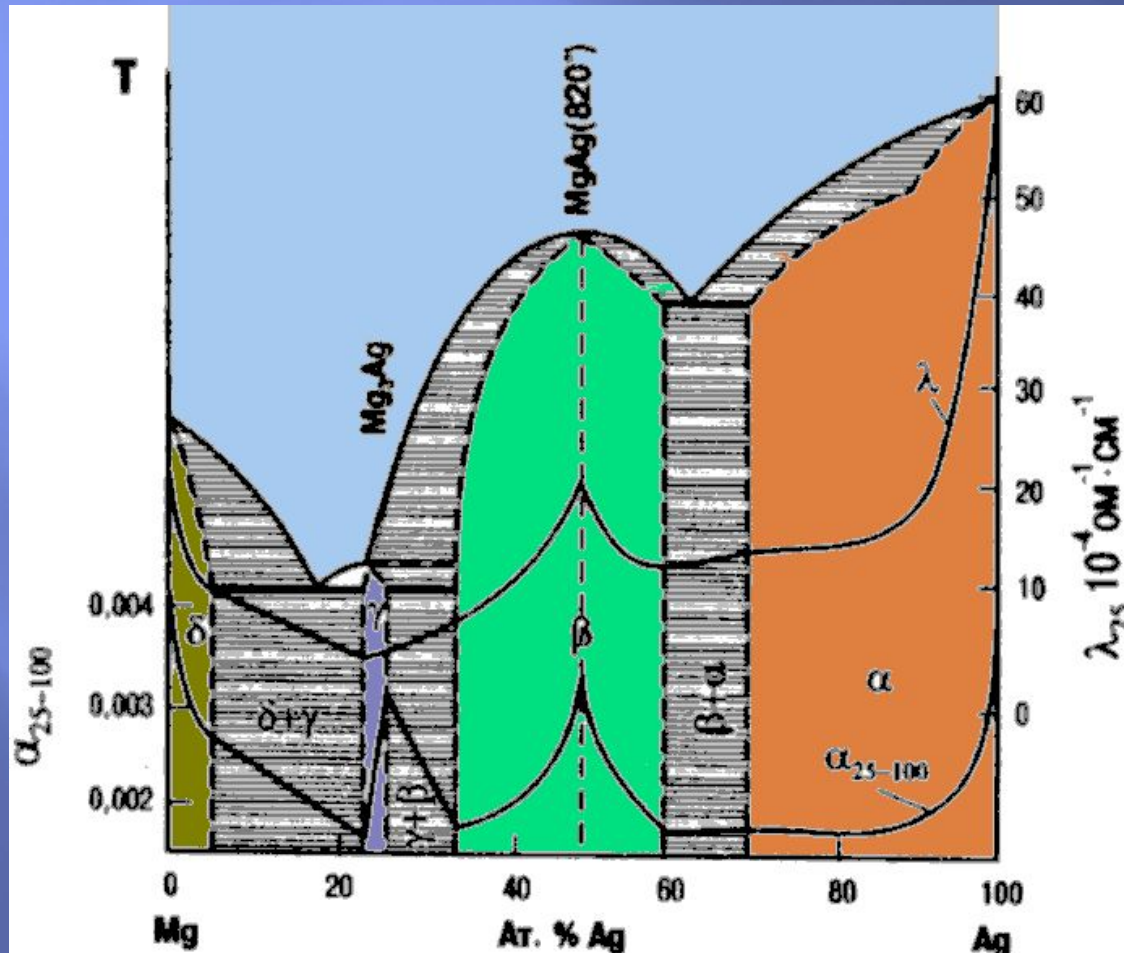
... и зависимость удельного
сопротивления твердых
растворов системы Ag-Au
от концентрации золота

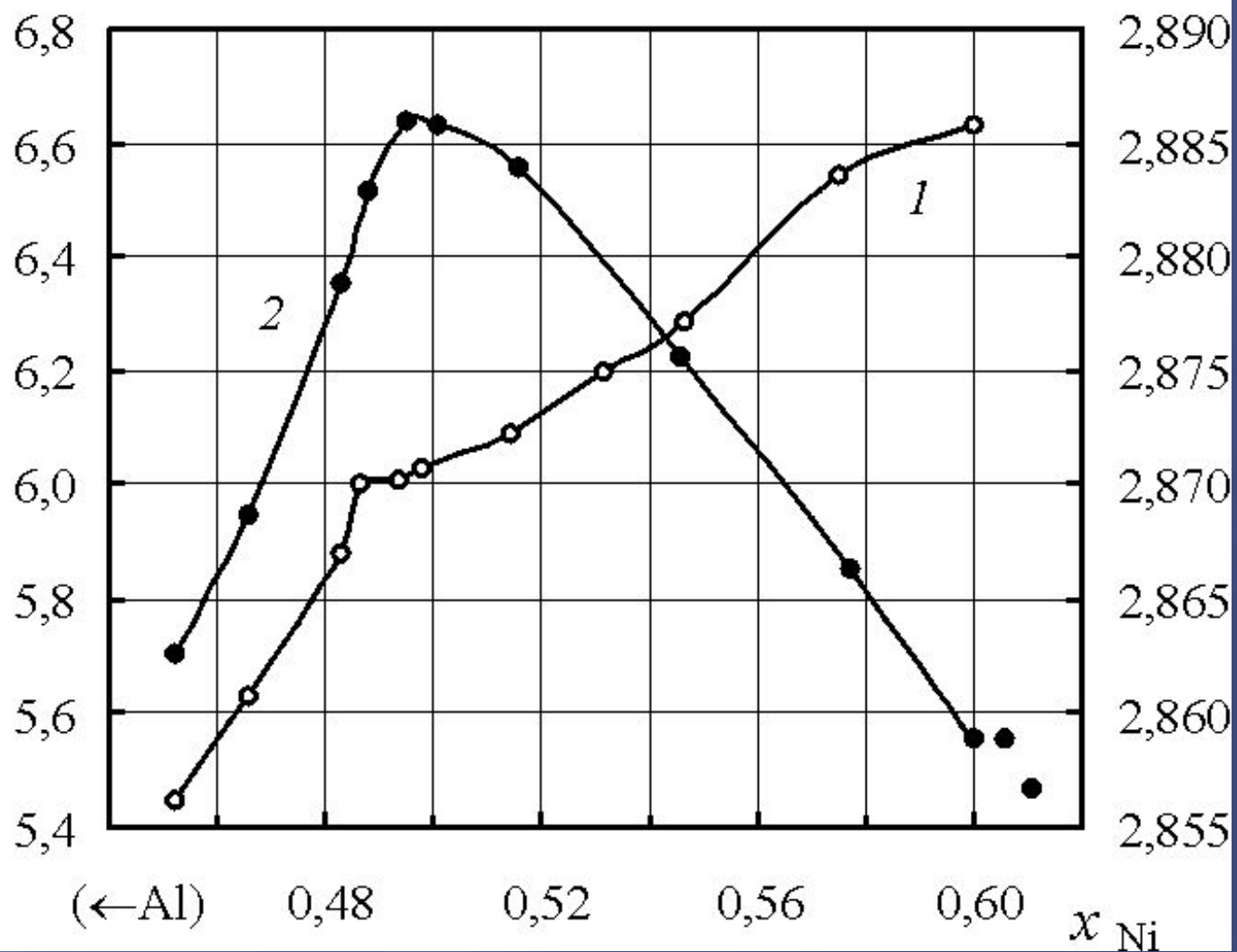
**Проблема поиска
преимущественного состава
в промежуточных твердых
фазах: проблема
дальтони́дов и бертолли́дов**

Дальтони́дная фаза MgAg



Дальтони́дная фаза MgAg и бертолли́дная фаза TlBi (справа)

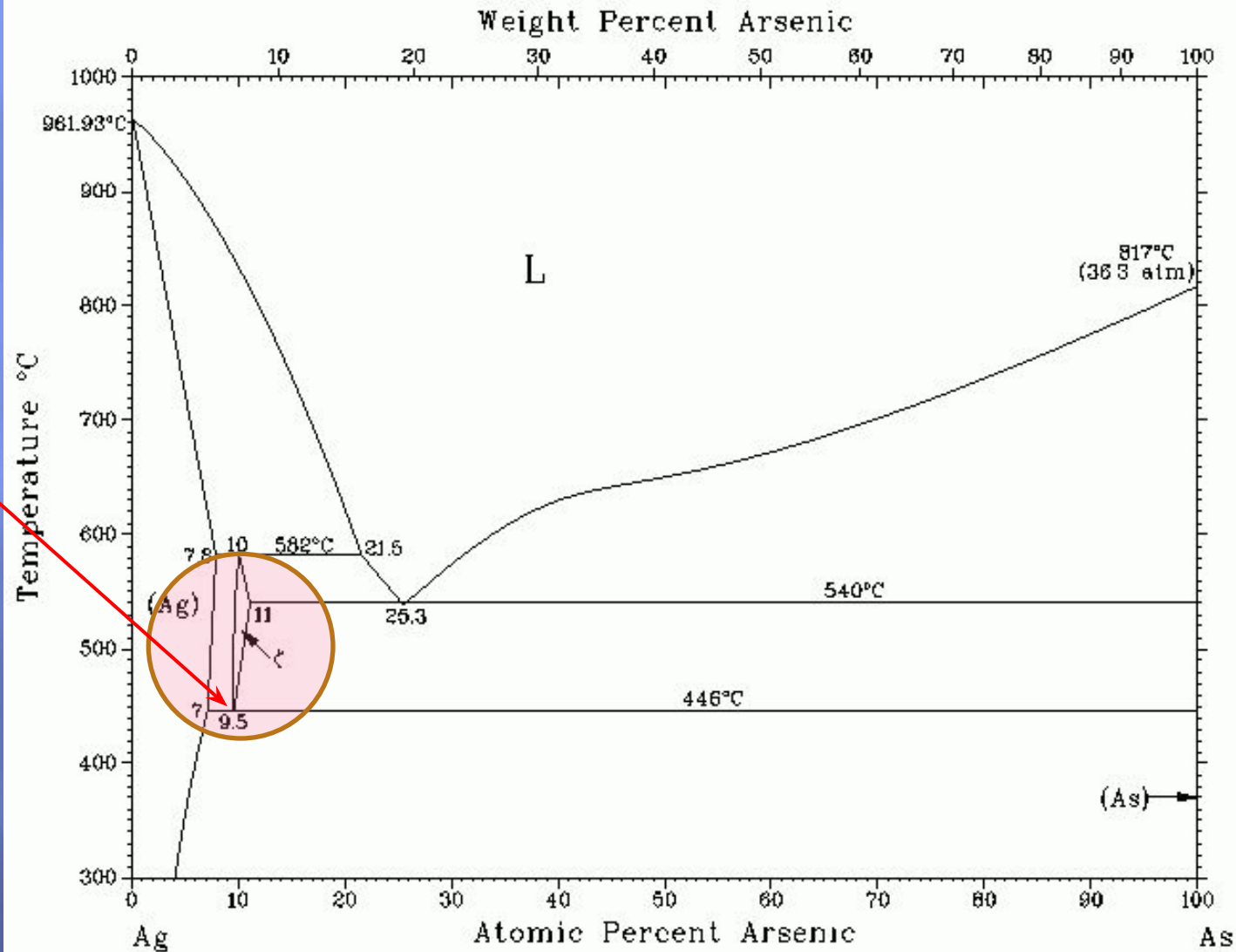


$\rho, \text{ г/см}^3$ $a, \text{ \AA}$ 

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

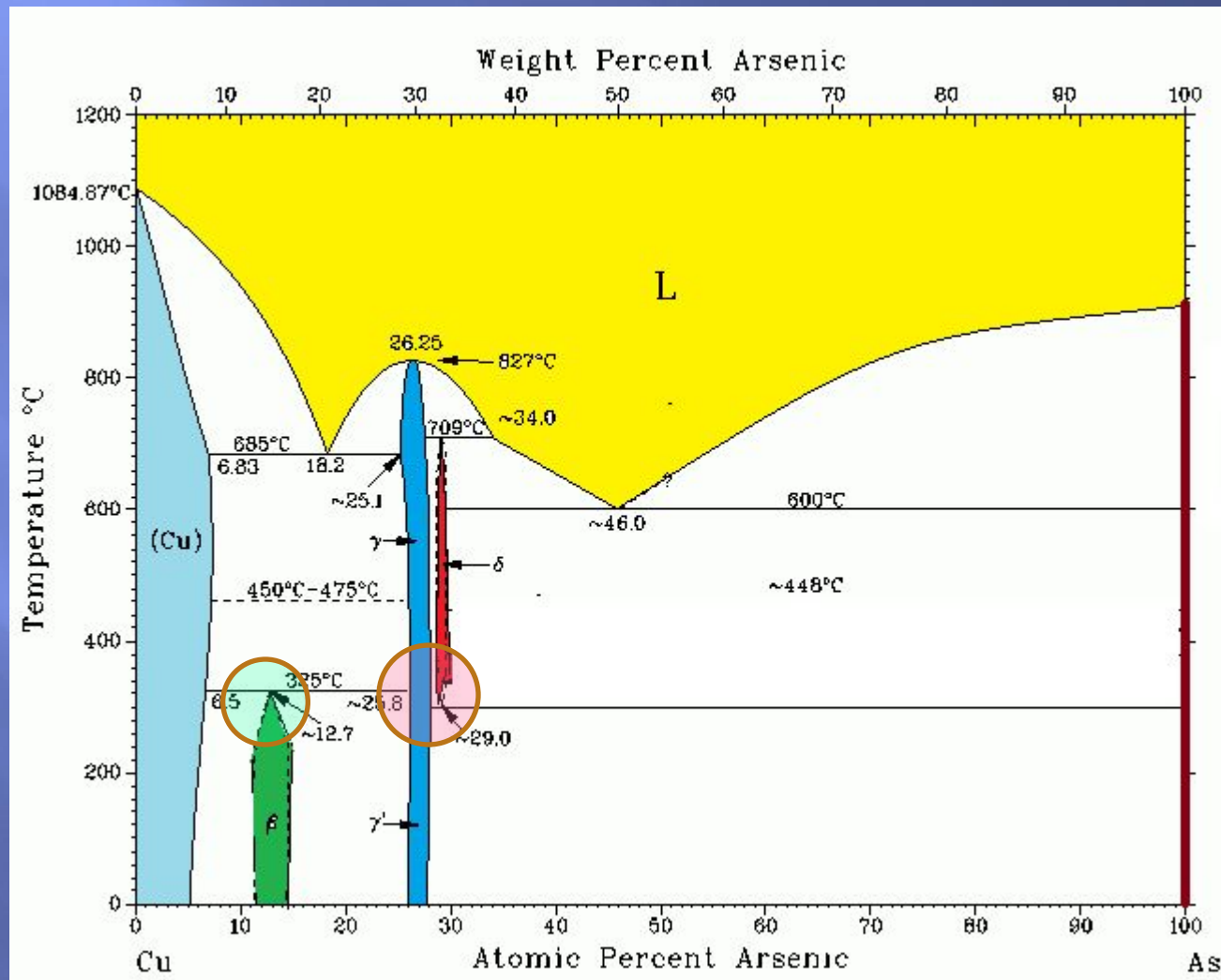
**эвтектоидный,
перитектоидный и
дистектоидный
типы взаимодействия**

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

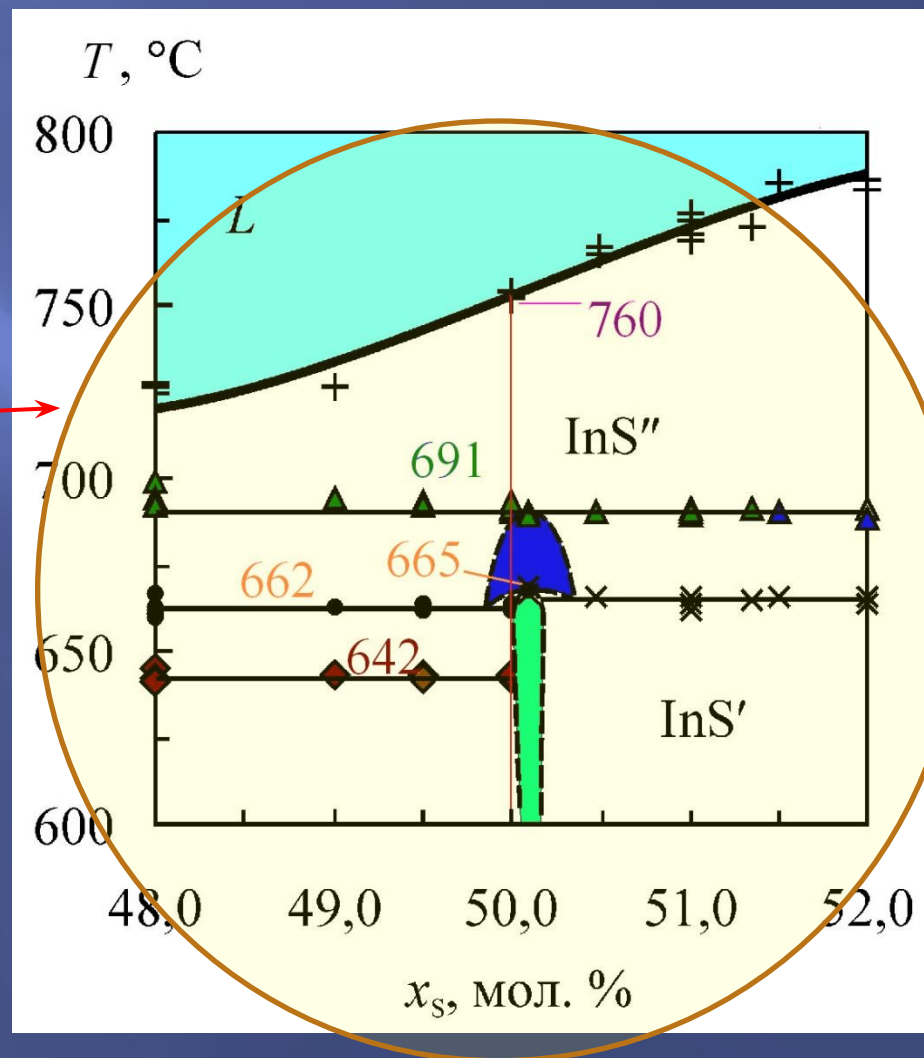
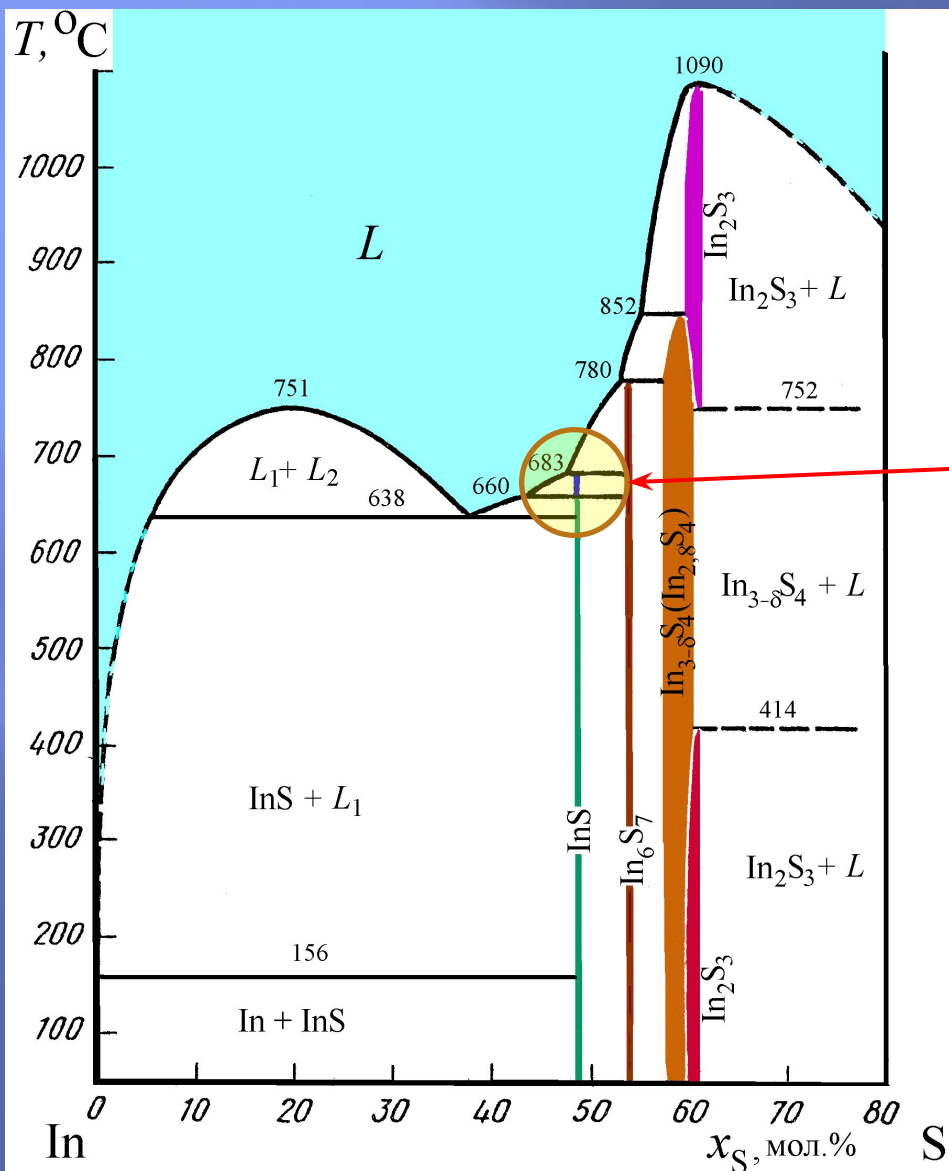


Эвтектоидное превращение ζ -фазы при 446 °C в системе Ag-As

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



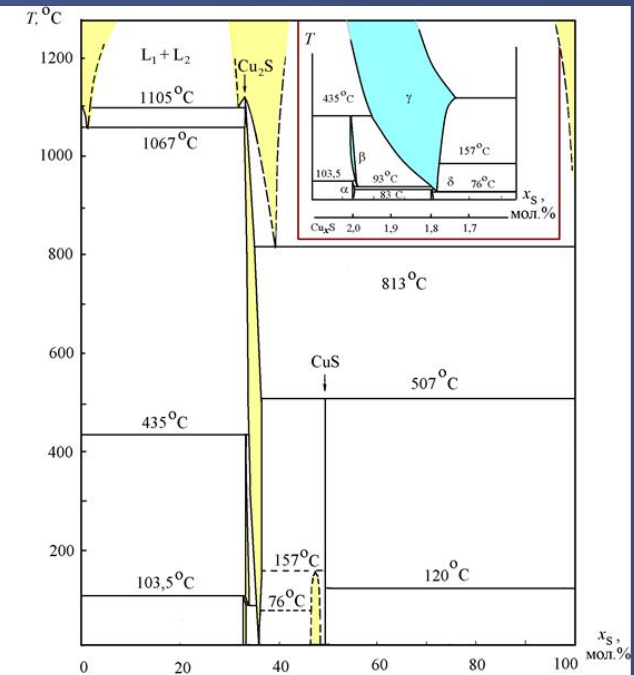
Взаимодействия с участием только твердых фаз : **эвтектоидный**,
перитектоидный и **дистектоидный**
 типы взаимодействия в бинарных системах





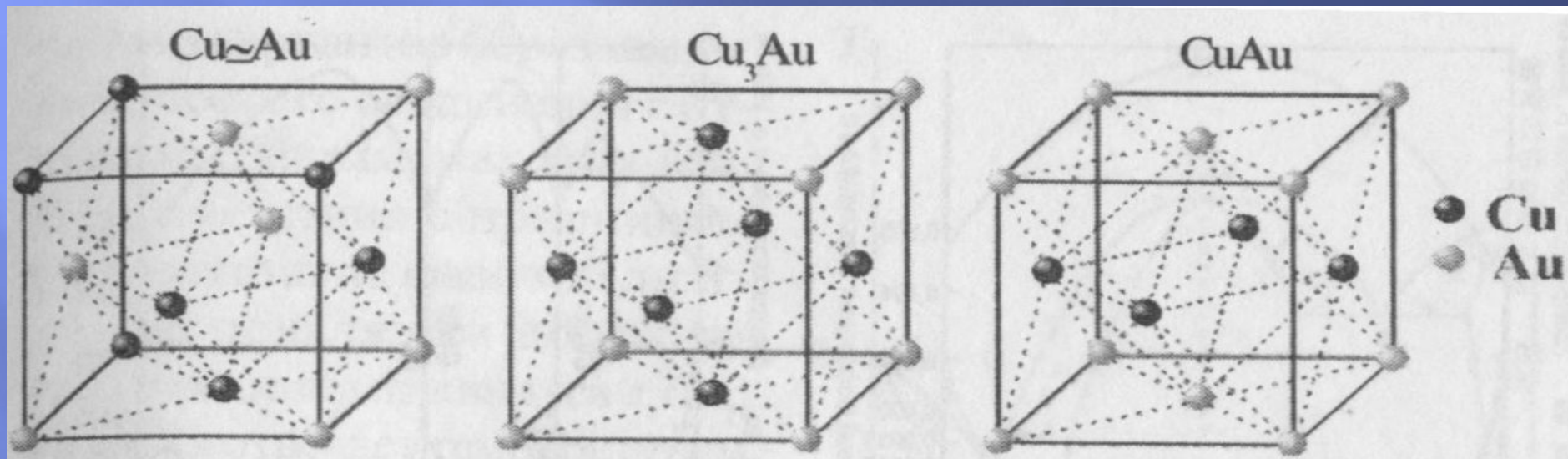
Минерал ковеллин CuS и соответствующая T - x ФД

Скол еврейского гранита – SiO_2 - $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, природная эвтектика (вверху) и природное медистое золото (твердый р-р, внизу) раствор Al_2O_3 - Cr_2O_3

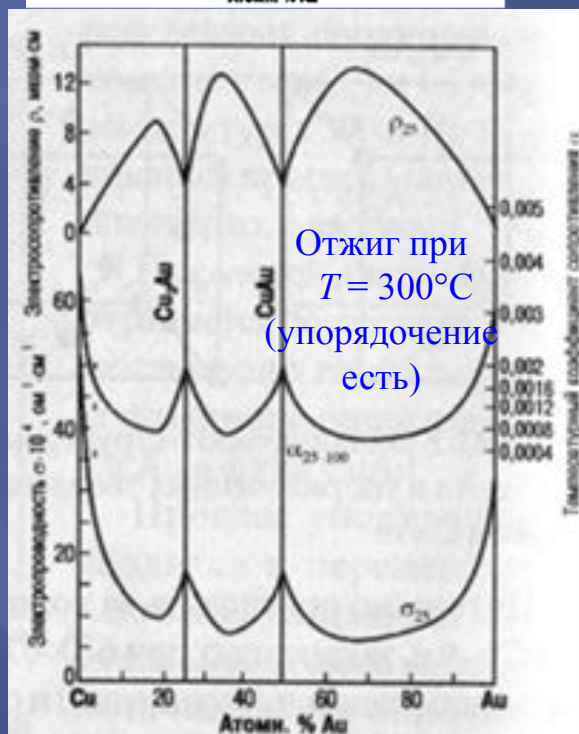
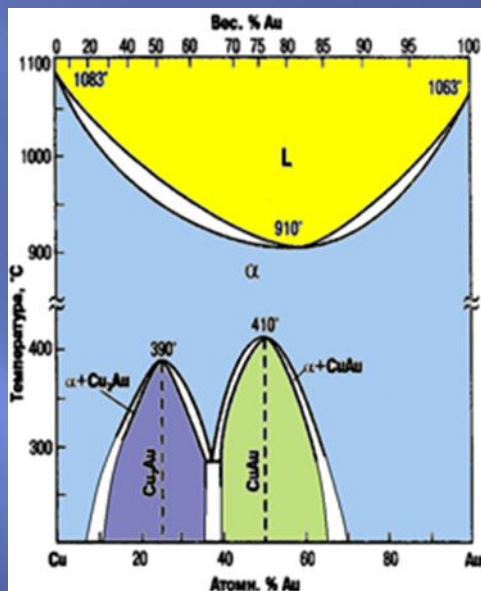
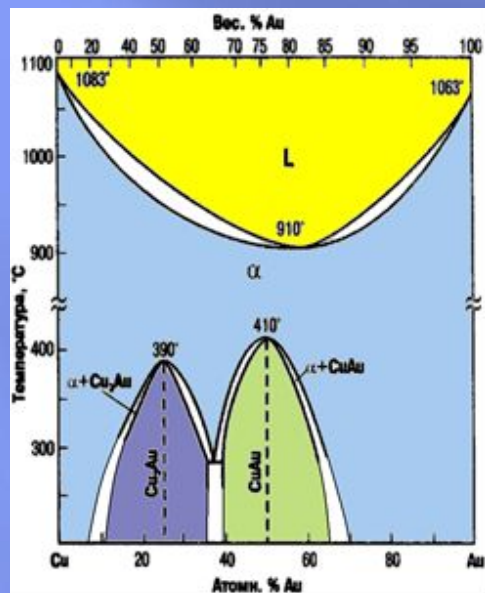


Генезис различных типов индивидуальных фаз (по нарастанию химизма)

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).

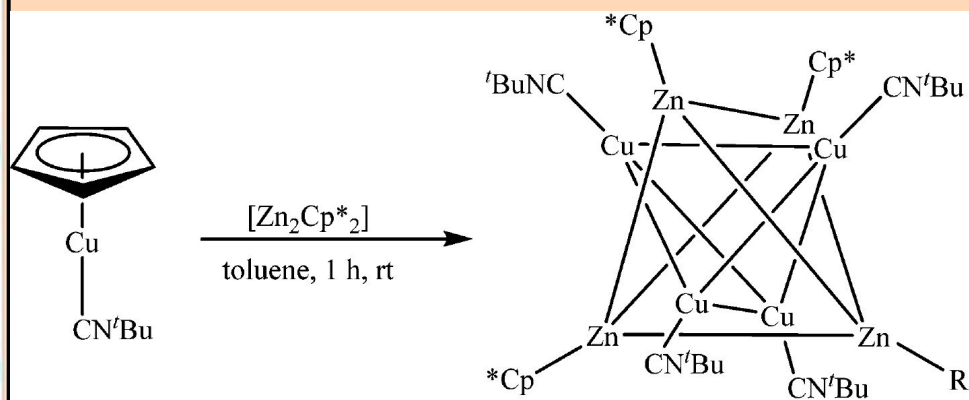
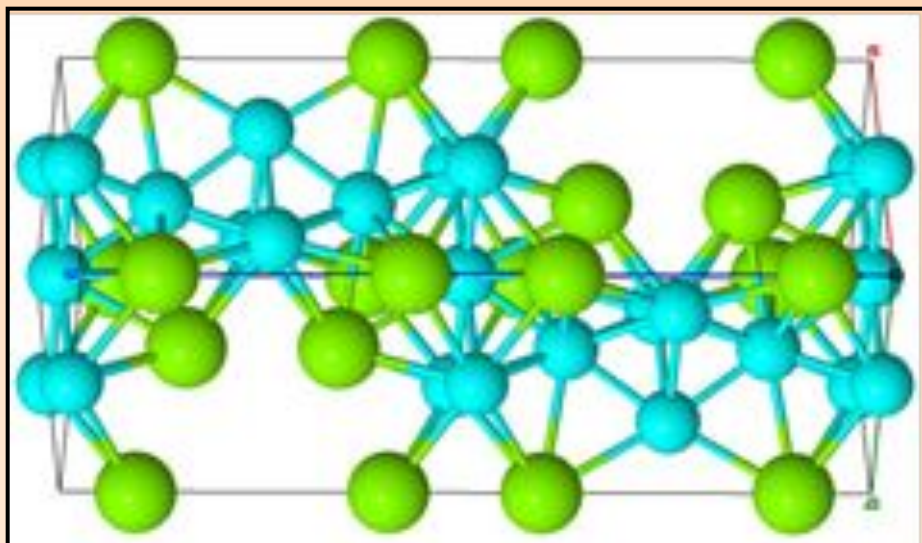
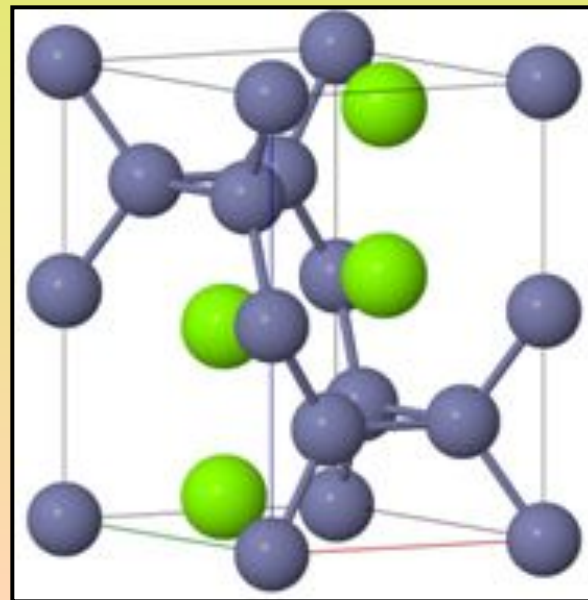
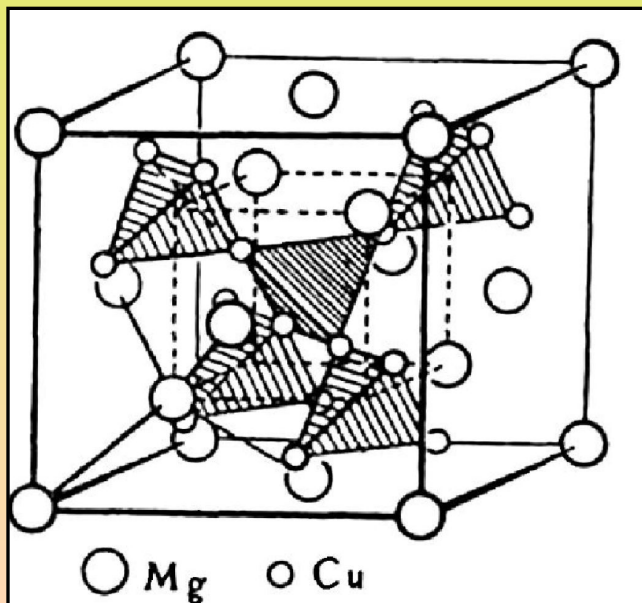
Генезис различных типов индивидуальных фаз (по нарастанию химизма)

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



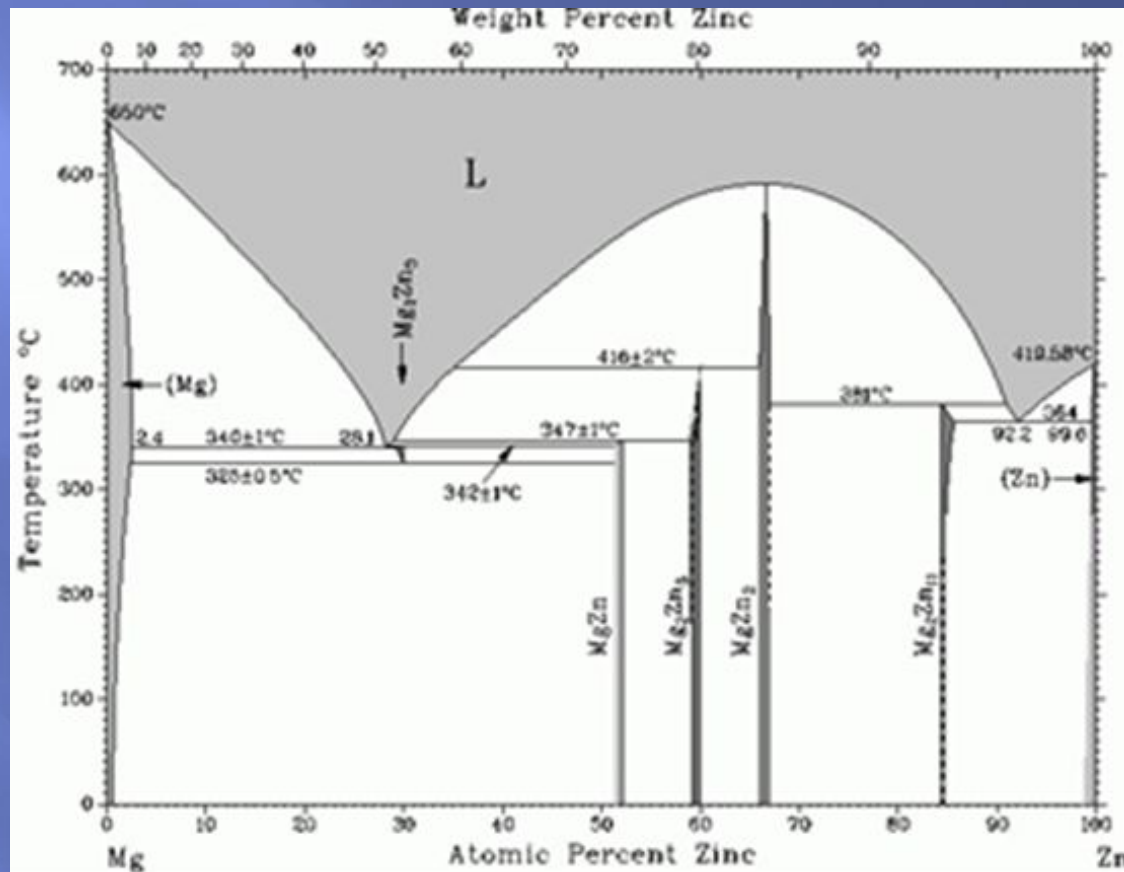
Селективные реакции с участием
фаз Лавеса и Юм-Розери

1a: R = Cp*

1b: R = Cp

Тип MgCu_2 (слева) и MgZn_2 (справа; в кластеры связаны атомы цинка) и MgNi_2 (слева внизу; “голубые” атомы соответствуют никелю)

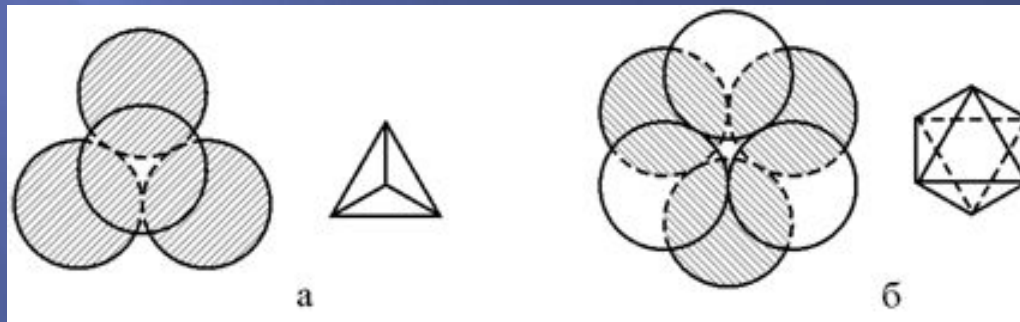
Фазы Лавеса



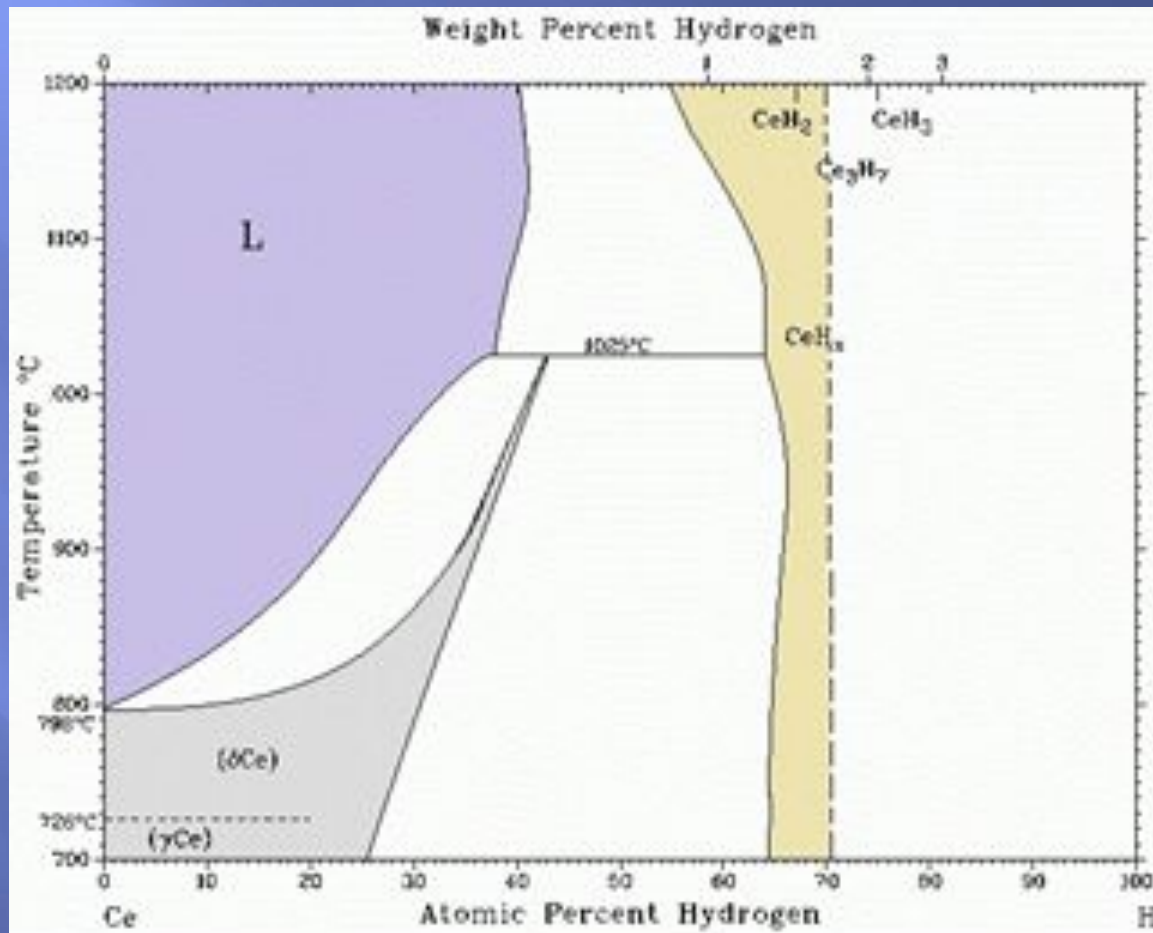
T-x диаграмма системы Mg-Zn; наиболее тугоплавкая конгруэнтно плавящаяся фаза – фаза Лавеса $MgZn_2$

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)

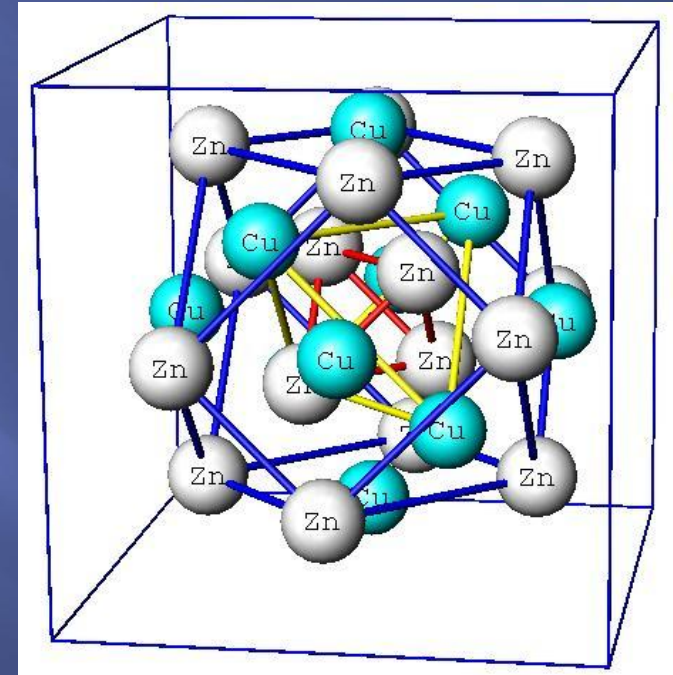
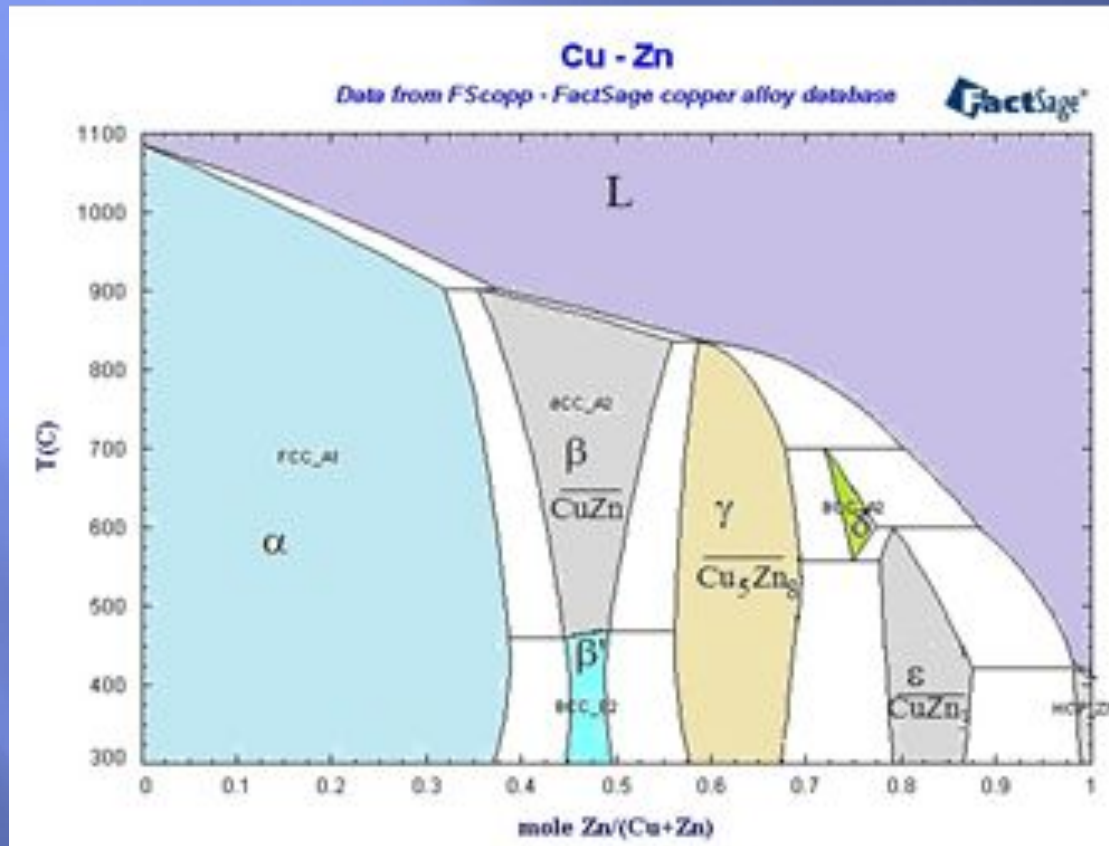


T-*x* диаграмма системы Ce-H. Имеется как **твердый раствор внедрения** (область гомогенности - серая заливка), так и **фаза внедрения** (желтоватая заливка)

Электронные соединения Юм-Розери

Стехиометрию определяет формальная электронная концентрация:

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



T - x диаграмма системы Cu-Zn с образованием многочисленных соединений Юм-Розери (CuZn, Cu₅Zn₈, CuZn₃)

Расположение атомов в структуре γ -латуни

Примеры соединений Юм-Розери

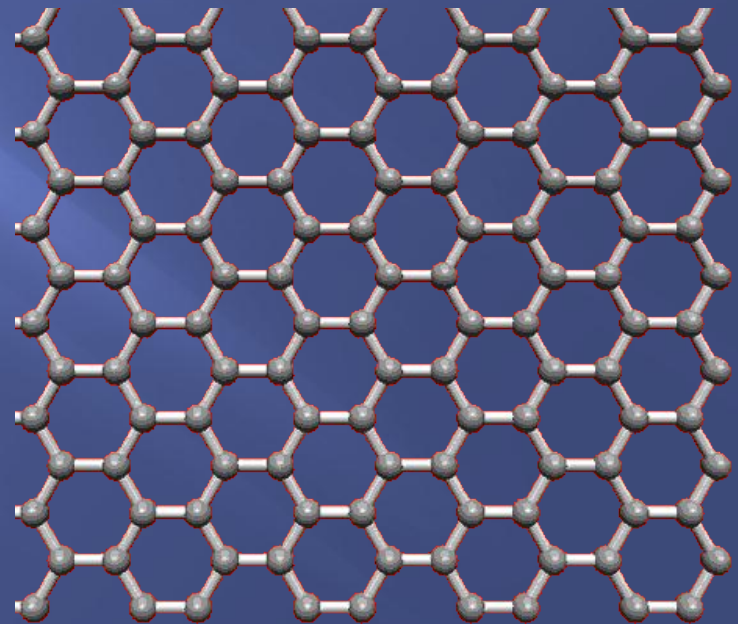
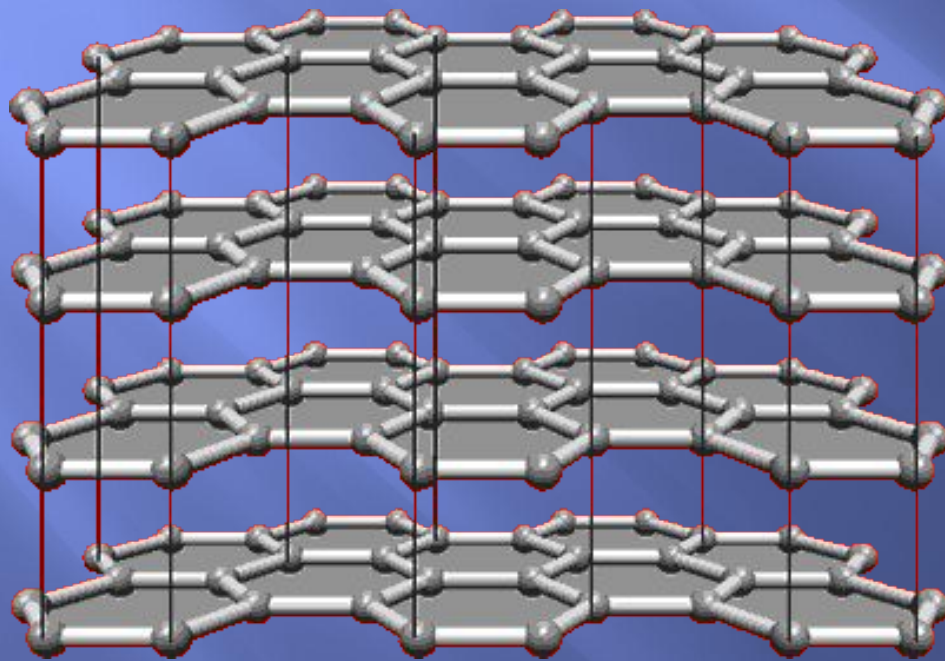
Соединение	Число валентных электронов	Число атомов в формульной единице	Формальная электронная концентрация, e/ат	Тип структуры
CuZn	$1+2 = 3$	2	$21/14 = 3/2$	β- латунь
AgMg	$1+2 = 3$	2	$21/14 = 3/2$	β- латунь
Cu₃Al	$3+3 = 6$	4	$21/14 = 3/2$	β- латунь
InNi	$3+0 = 3$	2	$21/14 = 3/2$	β- латунь
Cu₅Zn₈	$5+16 = 21$	13	$21/13$	γ- латунь
Cu₉Al₄	$9+12 = 21$	13	$21/13$	γ- латунь
Cu₃₁Sn₈	$31+32 = 63$	39	$21/13$	γ- латунь
Au₅Zn₈	$5+16 = 21$	13	$21/13$	γ- латунь
Co₅Zn₂₁	$0+42 = 42$	26	$21/13$	
AgCd₃	$1+6 = 7$	4	$21/12 = 7/4$	ε- латунь
CuZn₃	$1+6 = 7$	4	$21/12 = 7/4$	ε- латунь
Ag₅Al₃	$5+9 = 14$	8	$21/12 = 7/4$	ε- латунь
Cu₃Sn	$3+4 = 7$	4	$21/12 = 7/4$	ε- латунь

Генезис различных типов индивидуальных фаз

Интеркалированные слоистые соединения

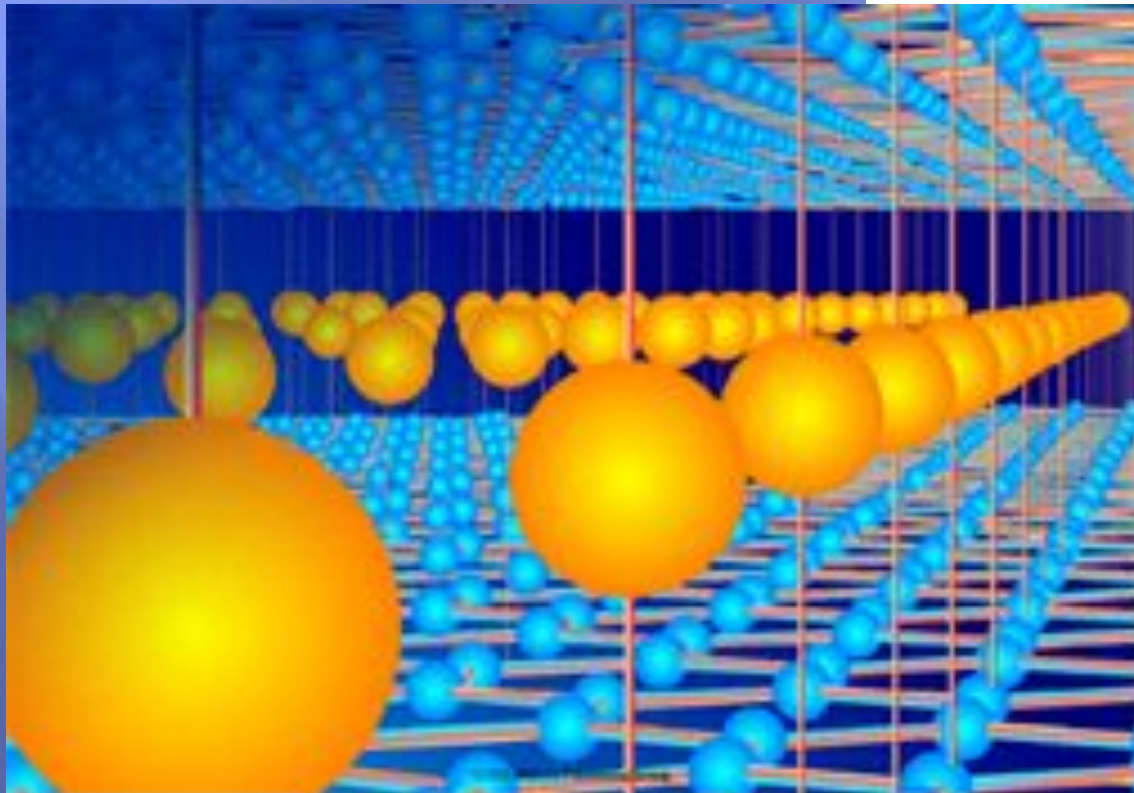
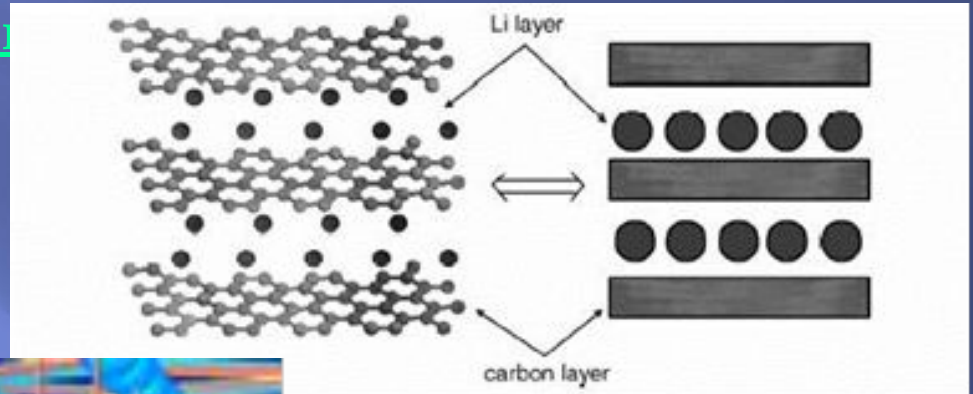
(аналогия между твердыми растворами внедрения и фазами внедрения)

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



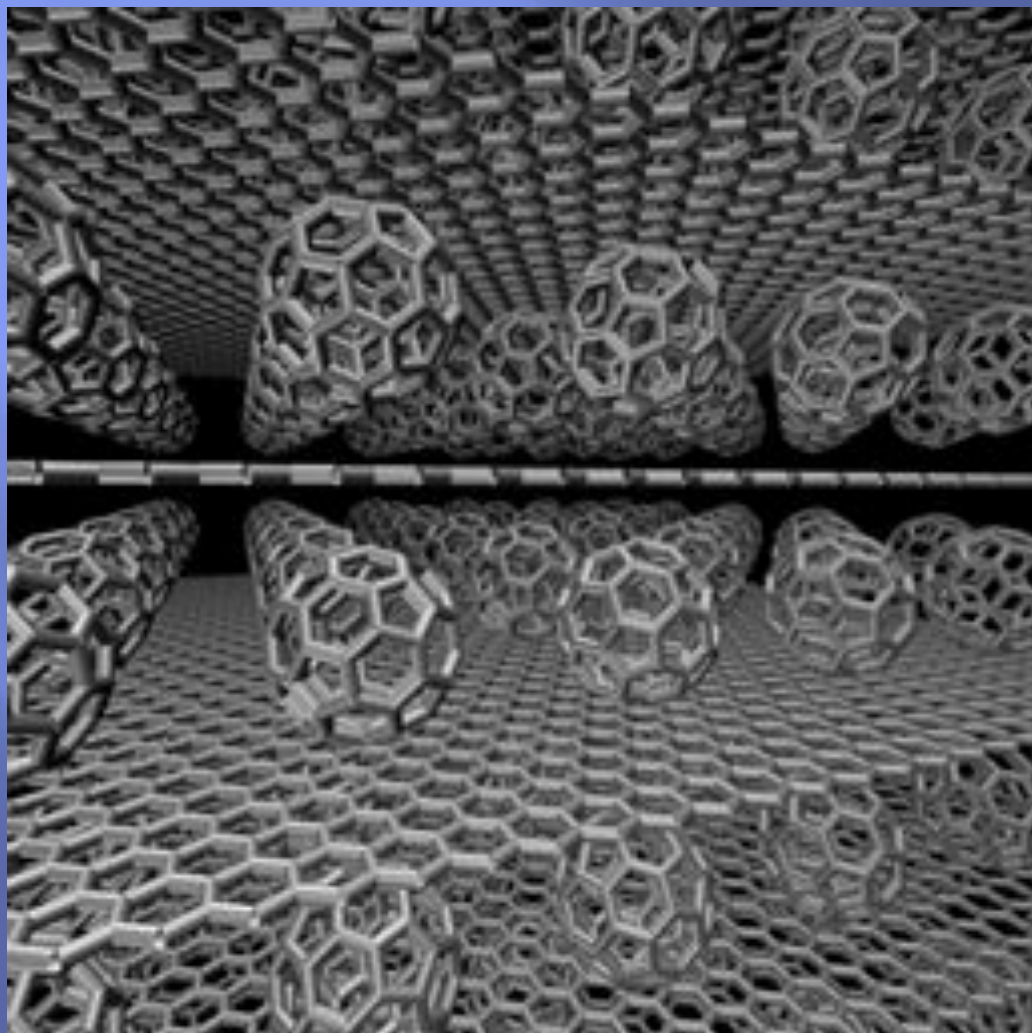
Структуры типичного “хозяина” графита - слева и графена (монослой графита) - справа

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

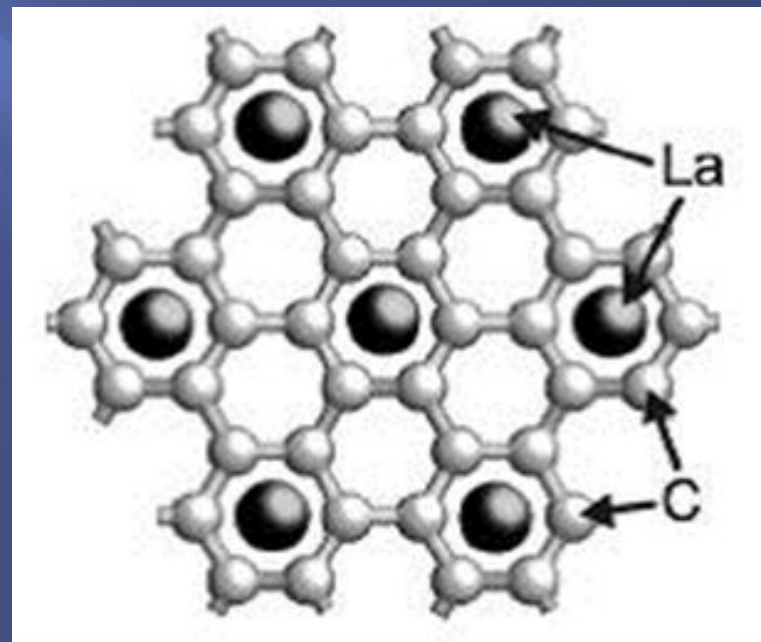


Интеркалат лития в графите:
упорядочение внедренного
вещества

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



Интеркалированные соединения:
(C₆₀)_xC (слева), LaC₈ (показан один
слой, рис. справа)

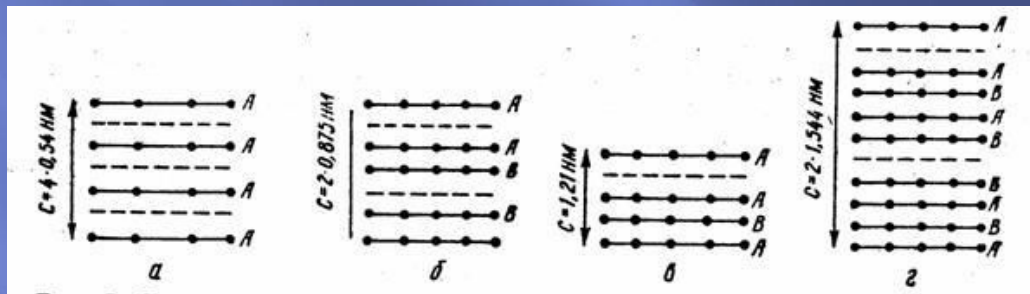


Интеркалированные слоистые соединения

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

Соединения внедрения графита (СВГ) – частный случай интеркалатов.

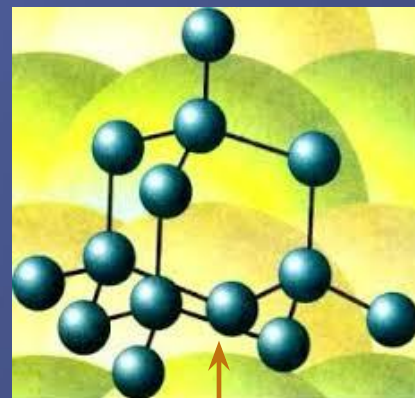
СВГ делятся на два широких класса: донорные и акцепторные. Перераспределение электронной плотности между молекулами интеркалянта и атомами углерода в СВГ акцепторного типа приводит к появлению дополнительного количества делокализованных дырок в графитовых слоях. В донорных соединениях внедренные вещества 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..



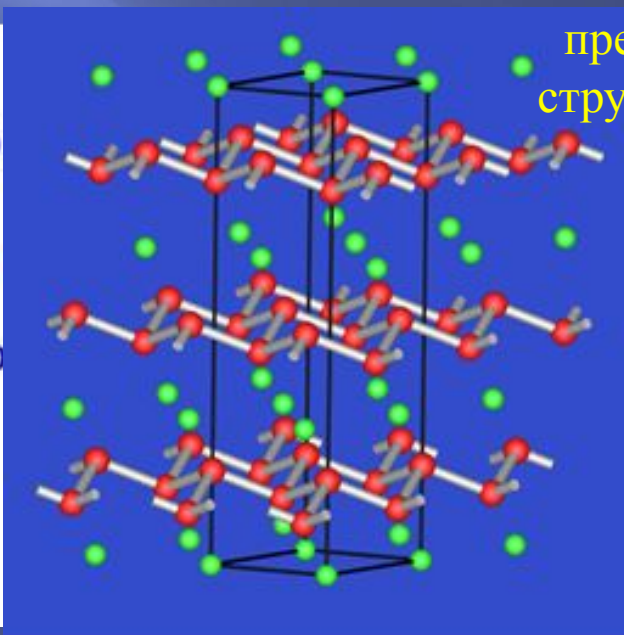
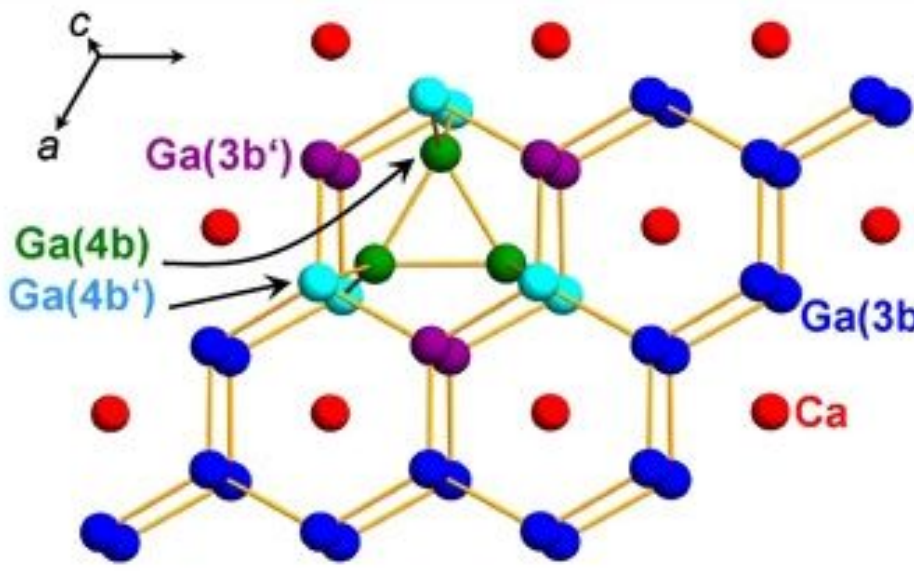
Кроме того, известны СВГ, в которых межслоевые пространства попеременно заняты двумя интеркалирующими агентами. Это так называемые гетеросоединения, типичным примером которых является СВГ с $CuCl_2$ и ICl . Они еще более расширяют возможности получения новых материалов с уникальным набором свойств. При 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)

Фа́зы Ци́нтля - 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 (CaV_6 с октаэдрическими группировками 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

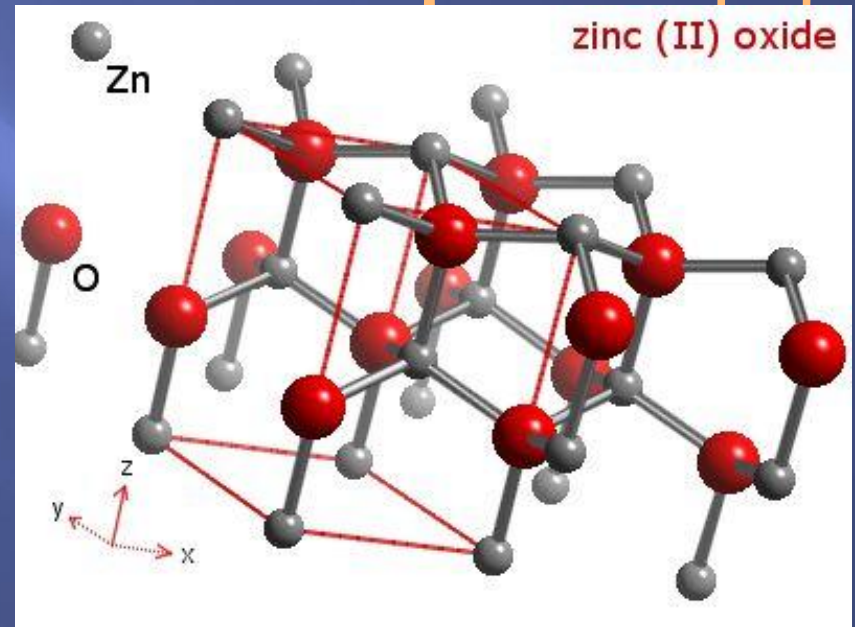
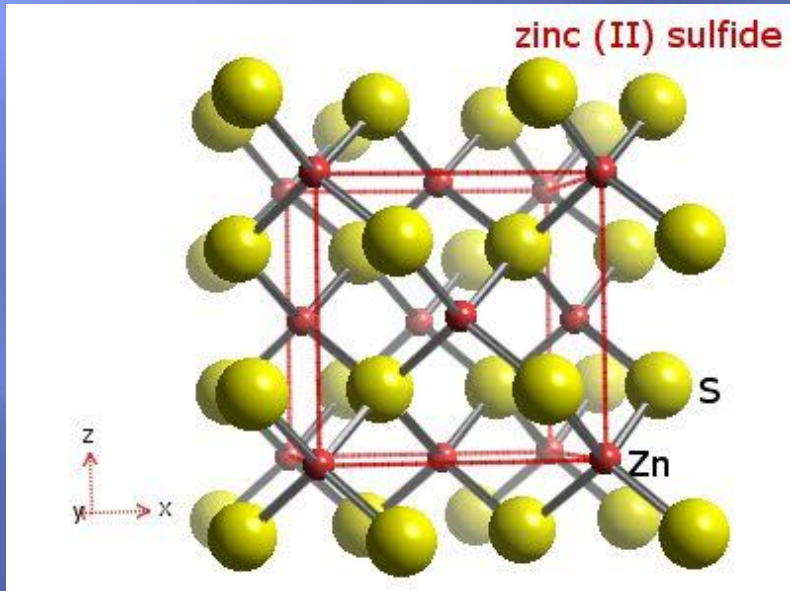


Структура фаз Цинтля: CaGa_2 (слева) и CaSi_2 (справа)

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

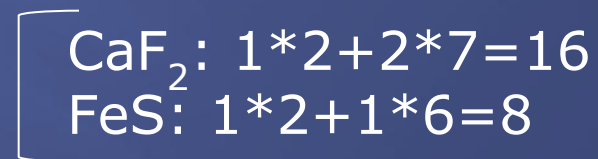
Характерны для ZnS , ZnO , CdS , CdSe , GaAs , InSb , AlP ($A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$)

Классические валентные соединения в немолекулярных структурах

Примитивные правила устойчивости структурного типа для ионно-ковалентных структур

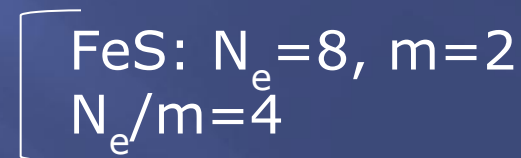
Правило октета

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

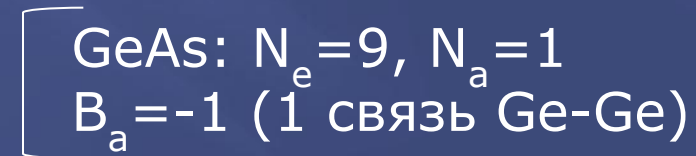
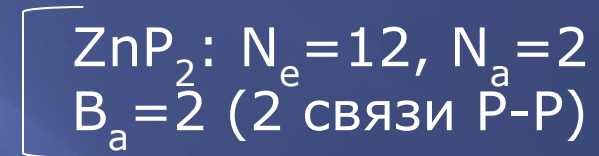
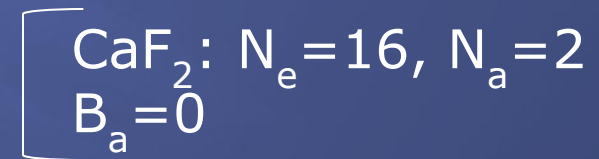
$$\frac{N_e}{N_a} + B_a = 8$$

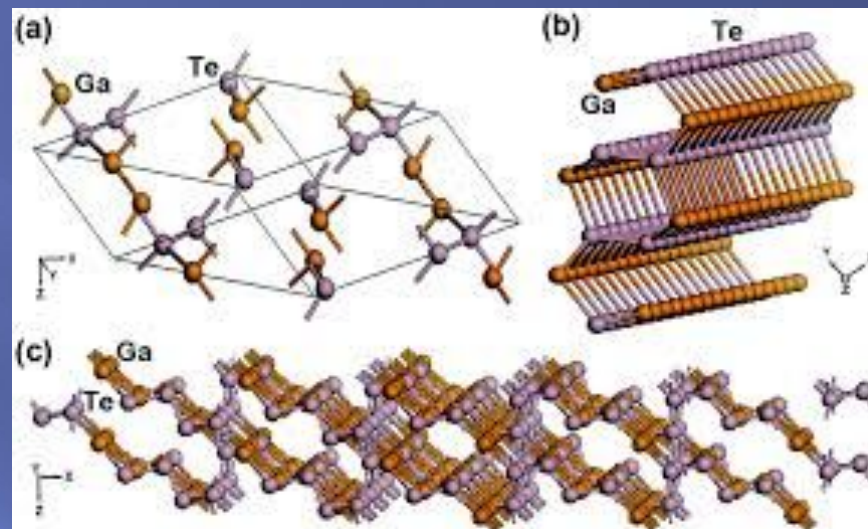
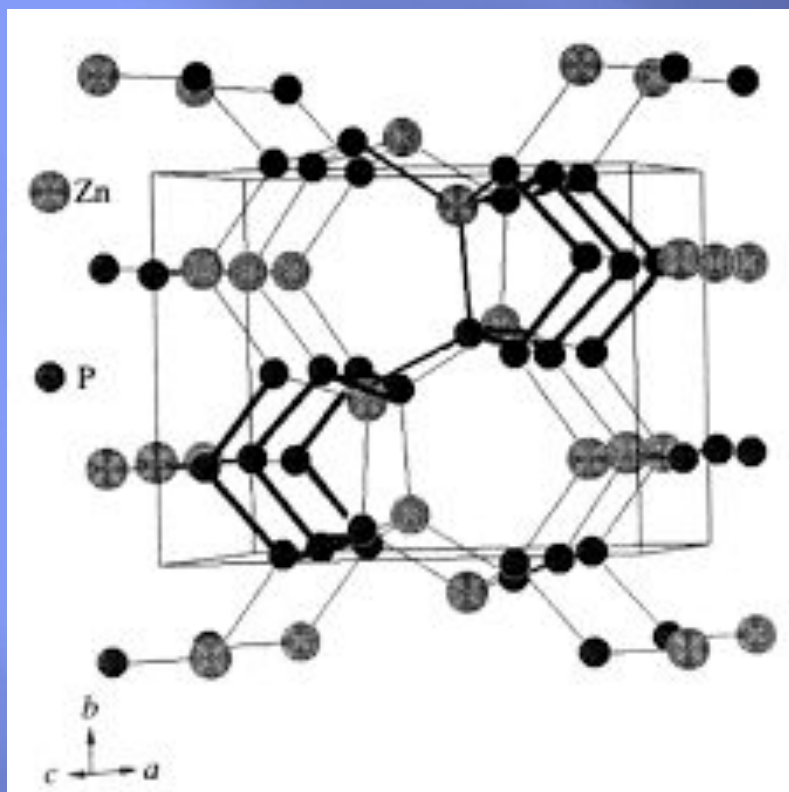
где:

N_e – общее число валентных электронов в формульной единице

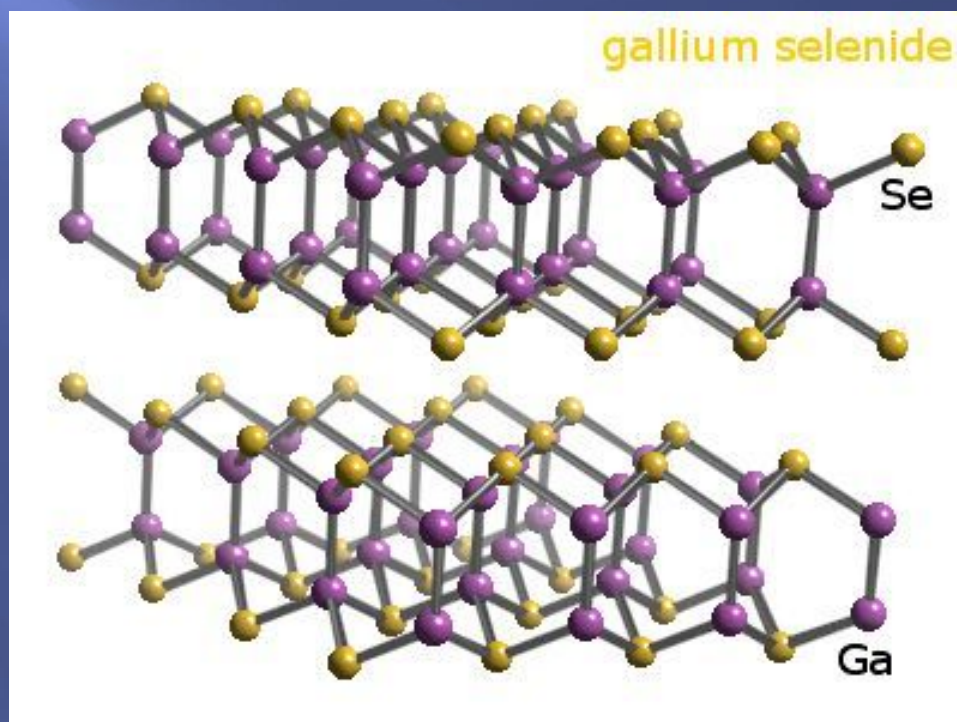
N_a – общее число анионов в формульной единице

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)