

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

1.1. Вчення про гетерогенні рівноваги в історичному розвитку

Практика показує, що у процесі впливу факторами рівноваги, можна змінювати не тільки фазовий склад системи та фізичні властивості речовин, але і їхню хімічну природу – валентність елементів, а звідси і склад сполук. Для вивчення фаз змінного складу, з'ясування стехіометрії сполук, умов і можливості виділення їх у чистому вигляді великими можливостями володіє метод фізико-хімічного аналізу, введений у практику М.Курнаковим у першому десятилітті ХХ ст.

Основним “інструментом” фізико-хімічного аналізу є діаграма склад–властивість і, зокрема один із її різновидів – діаграма плавкості. Якщо донедавна метод фізико-хімічного аналізу успішно застосовувався тільки для вивчення металевих сплавів, сольових розплавів і розчинів, тобто там, де реалізується хімічна рівновага, то в останній час цей метод починає успішно впроваджуватися у практику синтетичних робіт, у тому числі для типових необоротних реакцій.

Щоб мати уявлення про фізико-хімічні методи аналізу у процесі вивчення гетерогенних рівноваг та їх місце серед інших хімічних дисциплін, необхідно врахувати, що їх виникнення і розвиток тісно пов'язані з формуванням основних уявлень і законів хімії.

Базуючись переважно на понятті якості, хіміки XVII–XVIII ст. сформулювали уявлення про хімічний індивід, прості і складні речовини.

У XVIII ст. в хімії переважають кількісні методи дослідження та закон збереження маси, що знайшло відображення у працях М.Ломоносова, А.Лавуазьє, І.Ріхтера. Кількісні дослідження привели до відкриття закону сталості складу (Ж.Пруст, 1799 р.), а незабаром – закону цілих і кратних відношень (Д.Дальтон, 1809 р.). Ці закони одержали просте і зрозуміле трактування після створення атомістичної теорії (М.Ломоносов, Д.Дальтон). У 1806 р. Ж.Пруст дав визначення хімічної сполуки як “речовини однорідного сталого складу”. Надалі, в процесі синтезу і вивчення нових хімічних сполук, з'явилися більш широкі, фундаментальні узагальнення: атомно-

молекулярне вчення А.Авогадро–Г.Жерара–С.Канніцарро (1858 р.), теорія хімічної будови органічних сполук А.Бутлерова (1861 р.) і періодичний закон Д.Менделєєва (1869 р.).

Проте поведінка речовини виявилася складнішою, ніж це можна було описати і пояснити на основі уявлень про сполуки як фази постійного складу, особливо якщо врахувати, що на початку виникнення хімічної науки ще не було точних уявлень про природу розчинів та їх взаємозв'язок із хімічними сполуками. К.Бертолле, наприклад, у своїй суперечці з Ж.Прустом (1801-1808 р.р.) відстоював точку зору, що маси реагентів і умови перебігу реакцій впливають на склад і властивості хімічних сполук, які утворюються. Об'єктами його спостережень були природні мінерали, оксиди і розчини. Не маючи диференційованих понять про розчин і сполуку, він вважав їх хімічними сполуками і виступав із твердженням про існування “сполук змінного складу”. Цих же поглядів дотримувався і Д.Менделєєв у період створення хімічної теорії розчинів.

Основою хімічних досліджень із самого початку виникнення хімії як науки і до кінця XIX століття був препаративний метод. Але з'ясовуванню таких важливих понять, як хімічна сполука, розчин, фаза, суміш, значною мірою сприяло використання в хімії фізичних методів. Ще в середині XVIII ст. М.Ломоносов наполягав на необхідності тісної взаємодії фізики і хімії (фізико-хімічне вивчення розчинності солей). Ж.Гей-Люссак у 1819 р. вивчав вплив температури на розчинність солей і представляв результати у вигляді діаграмами, як це робиться нині. У своїх працях по розчинах (1865-1887 р.р.) Д.Менделєєв на основі вивчення їх фізичних властивостей обґрунтував хімічну теорію розчинів. Ним були виявлені особливі точки на діаграмах склад розчину – перша похідна густини за складом. Характеризуючи розчини як сукупність певних сполук, що підпорядковані закону простих і кратних відношень, Д.Менделєєв припускав водночас можливість дисоціації цих сполук. М.Курнаков надавав великого значення працям Д.Менделєєва при розробці питань фізико-хімічного аналізу на перших етапах його розвитку. Надалі М.Курнаков, разом із С.Жемчужним, у свою чергу, знайшли особливі, або сингулярні, точки на діаграмах склад–твердість (або інші механічні властивості) для металевих систем.

У 1878 р. В.Робертс-Аустеном була опублікована діаграма плавкості системи Ag–Cu – першої системи з утворенням твердих розчинів. У 1876-1884 р.р. з'явилися праці У.Генрі щодо побудови діаграм плавкості солей і систем сіль–вода; ним же вперше було дано визначення поняття евтектичної точки.

У другій половині XIX ст. почала інтенсивно розвиватися термодинаміка. Важливим етапом, який безпосередньо підготував відкриття фізико-хімічного аналізу, були праці Д.Гіббса (1873-1876 р.р.), який на базі основ термодинаміки показав закономірності рівноваги у складних гетерогенних системах, ввів поняття фази, числа компонентів, ступенів вільності і сформулював правило фаз. Винятково важливе значення правила фаз для розуміння суті хімічних і фазових перетворень у гетерогенних системах розкрив у своїх теоретичних працях Г.Розебом. З 1897 р. публікуються роботи Я.Вант-Гоффа, який із колективом співробітників провів систематичні дослідження багатокомпонентних систем. Метод визначення розчинності рідин і встановлення закономірності утворення взаємних розчинів розробив В.Алексєєв; Д.Коноваловим відкрито закони залежності пружності парів від складу подвійних сумішей; І.Шредер представив метод теоретичного розрахунку зміни розчинності зі зміною температури. Загальновідомими є внесок російських металургів у дану галузь: П.Аносова, який у 1831 р. вперше використав мікроскоп для дослідження сплавів; Д.Чернова (1868 р.), який показав вплив термічної обробки на якість сплавів.

Використання А.Ле Шательє (1887 р.) платино-платинородієвої термопари дозволило реалізувати точне вимірювання високих температур і поклало початок систематичному застосуванню термічного аналізу, що сприяло швидкому зростанню досліджень природи металевих сплавів.

З 1903 р. М.Курнаков увів у практику реєструючий пірометр, який удосконалюється аж до наших днів. Для вивчення металевих сплавів М.Курнаковим разом зі співробітниками була широко застосована побудова діаграм склад–властивість (твердість, тиск витікання, електропровідність, її температурний коефіцієнт тощо).

Г.Тамман (1902 р.) започаткував роботи з теорії гетерогенної рівноваги. Для практики вивчення діаграм плавкості велике значення мала запропонована ним методика встановлення залежності

тривалості температурних зупинок при фазових перетвореннях від складу (побудова так званих “трикутників Таммана”). До цього ж періоду відносяться роботи М.Степанова щодо метрики хімічної діаграми, що вперше дало можливість пояснити взаємозв’язок складу і стійкості хімічної сполуки у вигляді діаграми склад–властивість на основі закону хімічної рівноваги. Одночасно було покладено початок побудовам відповідних діаграм склад–властивість, де в якості властивості використовувався вихід хімічних сполук, що утворюються в системі.

Результати експериментальних і теоретичних досліджень узагальнені М.Курнаковим у праці “Розчини і сплави”, у якій на основі великого експериментального матеріалу щодо фаз змінного складу для різноманітних класів неорганічних сполук подальшого розвитку набуло поняття хімічного індивіда. Суттєвим висновком цієї праці стало визначення прояву хімічної сполуки на діаграмах стану або хімічних діаграмах для всіх класів органічних і неорганічних сполук. Як результат узагальнення робіт, виконаних на різноманітних об’єктах з використанням різних експериментальних методик, виникло поняття про сингулярні, або особливі точки як характеристики сполуки, та про хімічний індивід і фази змінного складу – дальтоніди і бертоліди.

Тоді ж остаточно було дано визначення фізико-хімічному аналізу і показана його роль у вивченні гетерогенних систем. У статті “Тиск витікання і твердість пластичних тіл” М.Курнаков і С.Жемчужний відзначали, що “спільною безперервною взаємодією теорії й експерименту на наших очах розкривається нова пригранична галузь хімічного знання, що має на меті визначення хімічної природи одно– і полікомпонентних систем на основі вивчення співвідношень між складом і фізико-хімічними властивостями. Цю галузь можна назвати фізико-хімічним аналізом”.

1.2. Роль геометричних побудов у теорії і практиці вчення про гетерогенні рівноваги

При вивченні гетерогенних рівноваг у багатокомпонентних системах особливу увагу приділяють побудові діаграм склад–властивість на основі експериментальних методів фізико-хімічного аналізу. При цьому встановлюються складні співвідношення

незалежних змінних величин, у ролі яких переважно виступають кількості або концентрації компонентів системи, та значення властивостей системи. Дані співвідношення дістають наочне зображення шляхом використання геометричних побудов, на що велику увагу звертав засновник фізико-хімічного аналізу М.Курнаков.

При графічному зображенні взаємних співвідношень складу та властивостей використовують різноманітні системи координат. Їх вибір залежить від характеру об'єкта дослідження. Найбільш часто використовується барицентрична система координат, коли за координати точки M приймаються розташовані на кінцях координатного відрізка p_1p_2 , у кутах трикутника $p_1p_2p_3$ або тетраедра $p_1p_2p_3p_4$ маси m_1, m_2, m_3 і m_4 , центром яких є точка M . Якщо кожному незалежному компоненту системи відповідає одна ордината, то при використанні звичайних декартових координат, n компонентів для свого зображення потребують відповідно n незалежних осей координат. Цим спрощується вибір координатних фігур, які дозволяють підставляти точки в обмеженій частині простору. На практиці побудови діаграм, якщо маємо n -компонентну систему $A-B-C-...-N$, то для виразу складу систем $a, b, c, ..., n$, що відповідають кількостям вказаних компонентів, суму координат (суму кількостей компонентів) прирівнюють до сталої величини, як правило до 100% або 1 ($a+b+c+...+n=100$).

Для зображення величин, що характеризують властивість, використовують ще одну координату. Таким чином, діаграма склад-властивість має кількість вимірів на одиницю більше.

Щоб залишатися у межах дво- або тривимірних діаграм, величини властивостей, що відкладаються в напрямку, нормальному до простору діаграми складу, проєктуються оберненими до точок відповідних складів. Тоді кожній точці буде відповідати не тільки певний склад, але і відповідна величина властивості. З'єднавши всередині діаграми точки з однаковими значеннями властивостей, одержуємо зображення даної властивості у вигляді ліній, поверхонь.

Найпростіші координатні фігури хімічних систем, що складаються з n точок і відповідних $(n-1)$ -вимірних просторів, називаються симплексами: відрізок прямої лінії, трикутник, тетраедр. Симплекси відносяться до найпростіших, або примітивних груп хімічного простору, вони не мають діагоналей та діагональних

площин. При появі нової сполуки, що не дисоціює, відбувається поділ первинних систем на вторинні.

При зображенні складу подвійної системи $A-B$ використовують відрізок прямої, і для побудови діаграми властивості пряма AB приймається за вісь x системи прямокутних декартових координат на площині, а величина властивості відкладається у певному масштабі на осі y .

Для потрійних систем частіше використовується метод зображення за Гіббсом. Сума кількостей a , b і c трьох компонентів системи прирівнюються до сталої величини. Діаграму складу утворює рівносторонній трикутник, вершини якого відповідають чистим компонентам A , B і C . Для побудови діаграми властивості вводять третю декартову вісь, що перпендикулярна до площини трикутника складу. Таким чином одержують тривимірну діаграму. Для практичного використання таку діаграму ортогонально проєктують на площину трикутника складу або на площину, що перпендикулярна останній.

Для зображення складу четверних систем використовують метод Розебома–Федорова. За основу зображення складу береться тетраедр. Чотири змінні кількості a , b , c і d компонентів A , B , C і D при цьому зв'язані співвідношенням $a+b+c+d=100$. Для спрощення кількісних розрахунків тетраедр проєктують на певні площини (частіше використовують ортогональну проєкцію на грань тетраедра та ортогональну проєкцію, що паралельна двом ребрам тетраедра, які перетинаються під прямим кутом).

Для більш складних взаємних систем існують методи зображення в тривимірному просторі й на площині. Їх розглядають як різноманітні проєкції тих або інших чотиривимірних координатних фігур (метод Вант-Гоффа).

В основу побудови діаграм склад–властивість Курнаковим покладено два принципи: *”принцип відповідності”* і *”принцип неперервності”*.

Згідно з принципом відповідності, кожному комплексу співіснуючих фаз відповідає певна геометрична картина. Наприклад, на $T-X$ діаграмі системи $A-B$ (рис. 1) площині над кривою ліквідусу acb відповідає рідка фаза L . Площини нижче кривої ліквідусу відповідають існуванню розплаву з твердими компонентами ($L+A$ і

$L+B$). Площина нижче лінії солідуса ($a'cb'$) відповідає суміші твердих компонентів A і B . Таку відповідність між різнорідними фазами називають корелятивною.

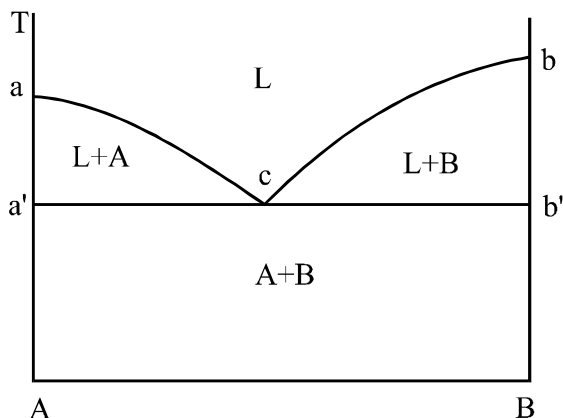


Рис.1. Діаграма стану двокомпонентної системи

Принцип неперервності полягає в тому, що при неперервній зміні параметрів, які визначають стан системи, властивості окремих фаз змінюються неперервно. Так, при неперервній зміні складу твердих розчинів їх властивості (наприклад, питома електропровідність, температура плавлення та інші) змінюється неперервно.

Результати досліджень діаграм склад–властивість можна виразити аналітично. Проте цей метод використовується у меншій мірі.

Геометрична картина – діаграма – відображає процеси, які відбулися в системі: утворилась механічна суміш, чи виникла нова сполука, або твердий розчин і т.д. За діаграмою визначаються межі існування різних фаз у системі.

Вивчення діаграм склад–властивість має велике значення для синтезу нових сполук, вирощування монокристалів, очистки речовин і т.д., оскільки є теоретичною основою для визначення умов проведення вище перерахованих процесів.

У процесі фізико–хімічного аналізу для визначення характеру взаємодії між речовинами, проводяться дослідження різних фізичних властивостей, чутливих до змін складу системи, наприклад: температура плавлення, теплоємність, теплота утворення, електропровідність, показник заломлення, спектри поглинання, питома вага, поверхневий натяг, магнітна сприйнятливність тощо.

1.3. Термодинаміка фазових рівноваг

Для розуміння фазових рівноваг у фізико–хімічних системах важливе значення мають поняття *система*, *стан системи*, *параметри стану*, *фаза*, *компонент* та інші. Розглянемо основні визначення.

Матеріальна система – частина простору, фізично або уявно виділена з тих, чи інших причин із загального простору і заповнена речовиною або речовинами.

Термодинамічна система – система, між окремими частинами якої можливий обмін енергією.

Фізико–хімічна система – система, між частинами якої можливий обмін не тільки енергією, а і речовиною.

Властивості системи можливо розділити на два типи за характером їх залежності від кількості речовини. *Екстенсивні властивості* – це властивості, які додаються при об'єднанні тіл. Такими властивостями є довжина, об'єм, маса, внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, теплоємність та ряд інших. Екстенсивні властивості пропорційні масі системи. *Інтенсивні властивості* – це властивості, які не залежать від маси системи. Температура належить до інтенсивних властивостей – температура якогось тіла, яке поділяється на складові частини, залишається сталою. Тиск також належить до інтенсивних властивостей системи. Те саме стосується і густини, яка є похідною від екстенсивних властивостей, а саме – маси і об'єму.

У залежності від наявності або відсутності в системі поверхні розділу між її окремими частинами системи поділяються на гомогенні і гетерогенні.

Система, в якій немає поверхні розділу, називається *гомогенною* (однорідна система). Гомогенна система характеризується сталими інтенсивними властивостями. Система, окремі частини якої

розрізняються за властивостями та роз'єднані одна від одної поверхнею розділу, називається *гетерогенною*.

Система може знаходитись у стаціонарному і рівноважному стані. *Стаціонарний* стан системи – це стан, який не змінюється з часом. *Термодинамічно рівноважним* називається такий стан, який не змінюється з часом, і ця незмінність не зумовлена перебігом якого–небудь зовнішнього щодо системи процесу. Якщо при стаціонарному процесі тиск і температура постійні, то при рівноважному стані не тільки постійні, але й однакові у всіх точках системи. Величини, які характеризують стан системи, називаються *параметрами стану* (температура, тиск, концентрація, об'єм і т.д.).

Фаза – сукупність відокремлених одна від одної поверхнями розділу гомогенних частин системи, які знаходяться між собою в термодинамічній рівновазі. Гомогенні системи складаються тільки із одної фази. Рівноважна гетерогенна система складається із кількох фаз (мінімум двох).

Наприклад, суміш газоподібних водню, азоту та аміаку $H_{2(g)}-N_{2(g)}-NH_{3(g)}$, рівновага в якій описується рівнянням $3H_{2(g)}+N_{2(g)}\rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$, є гомогенною системою, що складається з одної газоподібної фази.

Системи $C_{(к)}-O_{2(г)}-CO_{2(г)}$ і $CaCO_{3(к)}-CaO_{(к)}-CO_{2(г)}$, які містять кристалічні та газоподібні речовини, рівноваги в яких описуються рівняннями $C_{(к)}+O_{2(г)}\rightleftharpoons CO_{2(г)}$ і $CaCO_{3(к)}\rightleftharpoons CaO_{(к)}+CO_{2(г)}$, є гетерогенними системами. Перша з цих систем – двофазна, що складається з одної твердої і одної газової фази. Друга – трифазна, що складається з двох твердих і одної газової фази.

Для визначення фази Я.Ван дер-Ваальс увів поняття про тілесний комплекс. *Тілесний комплекс* – однорідні частини системи, що розділені просторово і які можна із неї видалити (*вода – лід*). Сукупність тілесних комплексів, хімічний склад і термодинамічні властивості яких однакові, являють собою фазу.

Складові частини системи – прості речовини або хімічні сполуки, що входять до складу системи, які можуть бути відокремлені та існувати в ізольованому вигляді. Так, наприклад, складовими частинами розчину хлориду натрію є *вода* і *NaCl*, але не іони Cl^- та Na^+ , оскільки вони не можуть бути виділені в хімічних реакціях і не можуть існувати ізольовано.

Компоненти – це індивідуальні речовини, які, будучи взяті в найменшій кількості, достатні для побудови всієї системи, що знаходиться в рівновазі. Або *компоненти* – незалежні складові частини системи, рівноважні концентрації яких можна змінювати довільно (у певних межах), не викликаючи зміни числа і вигляду фаз в системі. Наприклад, система, що складається із води і солі. Обидві складові частини є компонентами, оскільки їх кількості можна змінювати незалежно, і обидві речовини необхідні для побудови системи.

Система $\text{CaCO}_{3(\kappa)}\text{--CaO}_{(\kappa)}\text{--CO}_{2(\zeta)}$, частини якої зв'язані між собою наступним рівнянням реакції: $\text{CaCO}_{3(\kappa)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\kappa)} + \text{CO}_{2(\zeta)}$, є двокомпонентною. Число компонентів у цій системі менше за число складових частин.

Якщо в системі хімічні реакції не можуть проходити, то число компонентів дорівнює числу складових частин. Така система називається *фізичною* або *системою першого класу*. Якщо ж у системі проходять хімічні процеси, то число компонентів рівне числу складових частин зменшеному на число незалежних хімічних реакцій, які відбуваються в системі. Така система називається *хімічною* або *системою другого класу*.

Число незалежних компонентів – це найменше число складових частин системи мінус найменше число рівноваг, що характеризують всі хімічні взаємодії в системі, мінус число рівнянь, які необхідні для розрахунку концентрацій всіх речовин у системі. За числом компонентів системи поділяються на однокомпонентні, двокомпонентні, трикомпонентні і т.д.

Найважливішими характеристиками стану системи є *термодинамічні функції*. Вони поділяються на дві категорії: одні є функціями стану системи, тобто залежать від початкового і кінцевого стану системи, але не залежать від шляху процесу; інші – не є функціями стану. Термодинамічні потенціали – внутрішня енергія, ентальпія, енергія Гельмгольца (вільна енергія), енергія Гіббса – є функціями стану, оскільки через них і їх похідні, взяті за відповідними параметрами стану, можуть бути розраховані всі термодинамічні властивості системи.

Внутрішня енергія – сума всіх видів енергії, характерних для даної ізольованої системи, які здатні переходити одна в одну (за

винятком енергії механічного руху в просторі). Внутрішня енергія включає в себе вільну і зв'язану енергію.

Вільною енергією називається та частина внутрішньої енергії, зменшення якої при ізотермічному рівноважному процесі рівна роботі, включаючи і роботу розширення. Вільна енергія при постійних значеннях температури і об'єму є термодинамічним потенціалом, тобто зменшення вільної енергії витрачається тільки на корисну роботу, оскільки відсутня робота розширення. Вільну енергію називають *ізохорно-ізотермічним потенціалом* або *енергією Гельмгольца*.

Зв'язаною називається та частина внутрішньої енергії, приріст якої рівний теплоті, поглинутій системою при тому ж процесі. Зв'язана енергія може бути представлена добутком температури на ентропію (TS).

Виходячи із вищесказаного, внутрішню енергію системи можна представити, як:

$$U = F + TS, \quad (1)$$

або

$$F = U - TS, \quad (2)$$

де U – внутрішня енергія системи, F – вільна енергія, S – ентропія, T – абсолютна температура.

Розглянемо рівноважний ізобарно-ізотермічний процес ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$). Зменшення вільної енергії при рівноважному ізотермічному процесі рівне повній роботі, яку виконує система. Повна робота A складається з роботи внутрішніх сил ($A_{\text{вн}}$) і роботи розширення ($A_{\text{розш}}$):

$$A = A_{\text{вн}} + A_{\text{розш}}. \quad (3)$$

Оскільки тиск у системі не змінюється ($p = \text{const}$), то вся робота розширення витрачається лише на зміну об'єму системи:

$$A_{\text{розш}} = p\Delta V = p(V_2 - V_1), \quad (4)$$

де V_1 – початковий об'єм, V_2 – кінцевий об'єм.

Повну роботу можна представити, як зміну вільної енергії на початку і в кінці процесу:

$$A = F_1 - F_2 = A_{\text{вн}} + p(V_2 - V_1), \quad (5)$$

$$A_{\text{вн}} = (F_1 + pV_1) - (F_2 + pV_2). \quad (6)$$

Функція $F+pV$ називається *ізобарно-ізоермічним потенціалом* або *енергією Гіббса* (G):

$$G=F+pV=U-TS+pV, \quad (7)$$

де $H=U+pV$ – *ентальпія* системи (тепловміст).

Одержуємо рівняння II-го початку термодинаміки:

$$G=H-TS \quad (8)$$

Роботу внутрішніх сил можна виразити функцією: $A_{\text{вн}}=G_1-G_2$.

Самовільно проходять процеси, які зв'язані із зменшенням вільної енергії системи (при $T=\text{const}$ і $V=\text{const}$) або ізобарно-ізоермічного потенціалу (при $T=\text{const}$ і $p=\text{const}$).

Із першого початку термодинаміки слідує, що поглинута системою теплота іде на зміну внутрішньої енергії і роботу, що виконує система:

$$Q=\Delta U+A. \quad (9)$$

Для нескінченно малого процесу можна записати:

$$\delta Q=dU+\delta A. \quad (10)$$

Для будь-якого зворотного рівноважного процесу зростання ентропії системи або фази дорівнює кількості енергії, поглинутої у процесі теплопередачі, поділеної на абсолютну температуру (Клаузіус):

$$dS=\delta Q/T \quad \text{або} \quad \delta Q=TdS. \quad (11)$$

Підставляючи (11) в (10) одержимо вираз для об'єднаних першого і другого початків термодинаміки при рівноважних процесах:

$$TdS=dU+\delta A. \quad (12)$$

Якщо відсутня робота внутрішніх сил ($\delta A=pdV$), одержуємо:

$$TdS=dU+pdV. \quad (13)$$

Проведемо диференціювання виразів (2) і (7):

$$dF=dU-TdS-SdT, \quad (14)$$

$$dG=dU-TdS-SdT+pdV+Vdp. \quad (15)$$

Підставивши в дані рівняння значення зміни внутрішньої енергії із виразу (13), маємо:

$$dF=-pdV-SdT, \quad (16)$$

$$dG=Vdp-SdT, \quad (17)$$

$$dU=TdS-pdV. \quad (18)$$

Похідні термодинамічних потенціалів виражають процеси, що проходять у системах, де виключені хімічні перетворення, які приводять до зміни складових частин систем.

Якщо ж у системі відбуваються хімічні перетворення, то необхідно враховувати зміну вищевказаних величин, що викликана зміною мас. Проілюструємо це на зміні внутрішньої енергії. Нехай маса складових частин системи $m_1; m_2; m_3; \dots; m_k$. Тоді $dU = TdS - pdV$ – зміна внутрішньої енергії при нескінченно малому процесі буде визначатись не тільки нагріванням (перший член формули) і роботою розширення (другий член формули), але роботою внутрішніх сил, що зумовлена переходом одних складових частин в інші.

Якщо маса першої складової частини змінюється на dm_1 , то викликана цим зміна внутрішньої енергії буде пропорційна dm_1 , тобто $\mu_1 dm_1$ де μ_1 – коефіцієнт пропорційності. Зміна внутрішньої енергії при зміні інших мас буде:

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \mu_3 dm_3 + \dots + \mu_k dm_k = \sum \mu_i dm_i. \quad (19)$$

Тоді повна зміна енергії складає:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dm_i. \quad (20)$$

Аналогічно для інших термодинамічних функцій маємо:

$$dF = -pdV - SdT + \sum \mu_i dm_i, \quad (21)$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dm_i. \quad (22)$$

Коефіцієнти пропорційності (μ_i) у вищенаведених виразах є хімічними потенціалами.

Внутрішня енергія, вільна енергія й ізобарно-ізотермічний потенціал є функціями стану, значить dU , dF , dG – повні диференціали, тому із попередніх формул запишемо:

$$\mu_i = \left(\frac{dU}{dm_i} \right)_{S, V, m_1, m_2, \dots, m_k}; \quad (23)$$

$$\mu_i = \left(\frac{dF}{dm_i} \right)_{T, V, m_1, m_2, \dots, m_k}; \quad (24)$$

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dm_i} \right)_{T, p, m_1, m_2, \dots, m_k}. \quad (25)$$

Дані вирази показують, що хімічні потенціали рівні змінні внутрішньої енергії, вільної енергії або ізобарно-ізотермічного потенціалу, віднесених при даних умовах до зміни кількості i -ї речовини. Якщо кількість речовини виражена у кілограмах, то маємо питомий хімічний потенціал, якщо у молях – мольний хімічний потенціал. Між питомим і мольним потенціалом існує наступний зв'язок: $\mu_{\text{мол.}} = \mu_{\text{пит.}} M$, де M – молекулярна маса.

Хімічний потенціал є однією з найважливіших характеристик системи. *Хімічний потенціал* – термодинамічна функція, що характеризує стан деякого компонента у фазі відомого складу при певних зовнішніх умовах. Якщо ізобарно-ізотермічний потенціал (G) характеризує термодинамічні властивості індивідуальної речовини, то хімічний потенціал характеризує речовину, яка входить до складу деякої багатокомпонентної фази, внаслідок чого вона піддається впливу інших компонентів даної фази (або досліджуваної системи). Хімічний потенціал залежить як від концентрації даного компонента, так і від природи інших компонентів фази та їх концентрацій. Подібно до того, як різниця у температурах двох тіл розглядається рушійною силою передачі тепла від тіла з більш високою температурою до тіла з меншою температурою, так і різниця хімічних потенціалів є рушійною силою при переходах речовини із одної фази в іншу. Тому в системі самодовільно відбуваються переходи речовини із фази, де вона характеризується більшим хімічним потенціалом, до фази з меншим хімічним потенціалом. Рівновага в системі відповідає рівності хімічних потенціалів компоненту в різних фазах.

Можливість переходу речовини з одного фазового стану в інший (з однієї фази в іншу) визначається одним із загальних законів хімії і фізики – правилом фаз Гіббса. Воно є виразом другого початку термодинаміки по відношенню до фазових рівноваг.

В основі виведення правила фаз лежить положення про те, що в системі при рівновазі хімічний потенціал кожного компонента повинен бути однаковим у всіх фазах.

Стан системи характеризується термодинамічними параметрами – температура, тиск, склад фаз. Якщо дана конкретна система, то не всі її параметри можна вибирати довільно. Довільно можна задати тільки певну кількість параметрів, значення інших буде визначатись у залежності від вибраних нами параметрів. Тобто стан

системи характеризується ступенем вільності. *Ступінь вільності* (C) – це незалежні параметри системи, що перебувають у термодинамічній рівновазі, які можна змінювати в певному інтервалі без зміни числа фаз.

У стані рівноваги температура і тиск у всіх точках системи однакові. Дана система містить K компонентів та складається з Φ фаз. Склад однієї фази можна виразити через вміст в ній $K-I$ компонента (значення останнього знаходимо як різницю між одиницею і сумою заданих $K-I$ вагових частин). Таким чином, незалежними змінними, які визначають стан системи, є температура, тиск і для кожної фази $K-I$ незалежних концентрацій. Оскільки число фаз – Φ , то для всіх фаз число незалежних концентрацій – $\Phi(K-I)$. Враховуючи незалежні змінні – T і p , число незалежних змінних дорівнює $\Phi(K-I)+2$. Проте ці дані не є незалежними один від одного, оскільки при рівновазі розподіл кожного компонента між різними фазами повинен додатково відповідати вимозі рівності хімічного потенціалу даного компонента у всіх фазах.

Складемо можливі рівняння рівності хімічних потенціалів компонентів (K) у всіх фазах (Φ):

$$\begin{aligned}\mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \dots = \mu_1^{(\Phi)}, \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \dots = \mu_2^{(\Phi)}, \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots, \\ \mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)} = \mu_k^{(3)} = \dots = \mu_k^{(\Phi)}.\end{aligned}$$

Оскільки хімічні потенціали є функціями температури, тиску і концентрацій, то ці рівності є рівняннями, які зв'язують незалежні параметри, що характеризують стан даної системи.

У кожному рядку маємо $\Phi-I$ рівнянь, а всього рядків – K . Значить, загальна кількість рівнянь, що описує рівність хімічних потенціалів компонентів у всіх фазах складає $K(\Phi-I)$.

Із математичного аналізу випливає, що число рівнянь може бути меншим або дорівнювати числу незалежних змінних. Дана різниця може бути лише додатною і в правилі фаз Гіббса вона складає число ступенів вільності (C):

$$C = \Phi(K-I) + 2 - K(\Phi-I) = K - \Phi + 2. \quad (26)$$

Правило фаз Гіббса – число ступенів вільності ізольованої рівноважної термодинамічної системи, дорівнює числу компонентів зменшеному на число фаз і збільшеному на число факторів (p , T), що впливають на рівновагу.

Число ступенів вільності визначає максимальне число факторів, які можна змінювати в певному інтервалі незалежно один від одного без відповідної зміни числа і вигляду фаз. Правило фаз Гіббса дозволяє прогнозувати поведінку системи при зміні однієї, двох і більше зовнішніх умов за числом ступенів вільності (при збереженні всіх інших параметрів сталими) і розраховувати максимальне число фаз, які будуть перебувати в стані рівноваги при даних умовах. За допомогою правила фаз можна прогнозувати термодинамічно можливе (або неможливе) існування системи, що вивчається.

У конденсованих системах, де тиск приймається за сталу величину, правило фаз має вигляд: $C = K - \Phi + 1$. Нонваріантній рівновазі у системі відповідає такий стан, при якому ступінь вільності дорівнює нулю ($C = 0$), моноваріантній – 1, диваріантній – 2. Для конденсованих систем варіантність є умовою. Тому, говорячи про нонваріантну рівновагу в системі, мають на увазі, що це умовно нонваріантна рівновага ($p = \text{const}$). Це ж саме стосується моноваріантної і диваріантної рівноваг.

1.4. Фазовий стан речовин, фазові переходи

Серед різновидів агрегатних станів найбільш типовими та дослідженими є твердий (кристалічний, аморфний або склоподібний), рідкий, газоподібний (пароподібний), плазмовий. З них перші три відомі давно. Плазмовий стан почав вивчатися порівняно недавно.

Відповідно до класичного визначення, гази не мають власної поверхні і власного об'єму, мають необмежену здатність до розширення при підвищенні температури і зниженні тиску. Відстані між молекулами в газах у багато разів більші розмірів самих молекул, а міжмолекулярні взаємодії слабкі й молекули рухаються практично незалежно одні від одних. Розташування частинок у газовій системі майже цілком хаотичне, а тому ентропія газу набагато вища ентропії речовин в інших станах.

Для рідин характерні властивості газоподібного і кристалічного станів. Вони мають поверхню і власний об'єм, легко змінюють свою форму. Молекули рідкої речовини пов'язані між собою міцнішими міжмолекулярними силами, і упорядкованість у розташуванні частинок рідкої системи набагато вища, ніж у газів. У деяких рідинах (вода) окремі, дуже невеликі її області, мають упорядкованість, близьку до кристалічної.

Тверді речовини мають власну поверхню і об'єм, що не змінюються в гравітаційному полі. Відстані між частинками значно менші, ніж у газах, а міжмолекулярна і міжатомна взаємодія набагато сильніша, ніж у газах і рідинах. Частинки у твердій речовині розподіляються в дещо закономірному порядку, утворюючи кристалічну ґратку. Частинки, що складають кристалічну ґратку, достатньо міцно закріплені на своїх місцях і здійснюють коливальні рухи біля деяких положень, що називаються вузлами кристалічної ґратки. Ентропія речовини в кристалічному стані нижча ентропії рідини і газу.

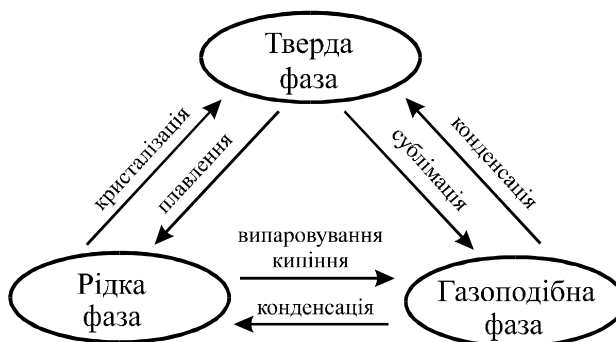


Рис.2. Фазові переходи між агрегатними станами

В усіх цих трьох станах речовини зберігається хімічна цілісність й індивідуальність атомів. У плазмовому стані атоми під впливом високих температур (мільйони градусів) розпадаються на складові частинки і втрачають свою індивідуальність.

Існування речовини у тому або іншому фазовому стані залежить від температури і тиску. Так підвищення температури призводить до

переходу *тверда речовина* $\rightarrow$ *рідина* $\rightarrow$ *газ* і зростанню ступеня хаосу в системі (збільшенню ентропії). Збільшення тиску на речовину має зворотний вплив. На рис. 2 наведено схему, що ілюструє переходи з одного фазового стану в інший. Фазові переходи супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти і значною зміною ентропії. Якщо фазовий перехід речовини відбувається при підвищенні температури (плавлення, випаровування, сублімація), то він супроводжується поглинанням теплоти, і для нього характерне збільшення ентальпії ($\Delta H > 0$). Ентропія речовини у результаті цього процесу зростає ($\Delta S > 0$). Якщо перехід відбувається при зниженні температури (кристалізація, конденсація), то він супроводжується виділенням теплоти, і для нього характерне $\Delta H < 0$. Ентропія речовини при цьому переході знижується ($\Delta S < 0$).

Тверді (кристалічні) стани однієї і тієї ж речовини можуть відрізнятися за властивостями і будовою, і тоді говорять, що дана речовина існує в різних модифікаціях. Явище існування кількох, відмінних за симетрією і властивостями, кристалічних модифікацій даної речовини називається *поліморфізмом*, а перехід із одної модифікації в іншу – *поліморфним перетворенням*. Напрямок поліморфного перетворення, як і фазового переходу, визначається співвідношенням ізобарно-ізотермічних потенціалів фаз. Ці переходи відбуваються в напрямку зменшення ізобарно-ізотермічного потенціалу ($\Delta G < 0$). Окремим випадком поліморфізму є *алотропія* – явище існування чистих елементів у різних кристалічних модифікаціях. Алотропія – поширене явище. При нормальному тиску алотропія виявляється у багатьох хімічних елементів.

Нехай система певного складу знаходиться у стані термодинамічної рівноваги. При зміні температури або тиску рівновага в системі може порушитися. Наприклад, система, що знаходиться в однофазному стані α , може перейти в інший однофазний рівноважний стан β . При цьому відбувається так зване фазове перетворення, або фазовий перехід.

У просторі змінних p , T , μ побудуємо залежність хімічних потенціалів μ_α і μ_β від температури і тиску: $\mu_\alpha(p, T)$ і $\mu_\beta(p, T)$ для двох різних фаз (рис. 3). Більшою стійкістю володіє фаза з меншим значенням хімічного потенціалу, яка і буде рівноважною фазою при

даних зовнішніх умовах (p і T). Крива перетину поверхонь $\mu = \mu_\alpha(p, T)$ і $\mu = \mu_\beta(p, T)$ є лінією фазової рівноваги, що відділяє області існування цих фаз. Зміною параметрів p і T систему можна перевести з однієї області в іншу, внаслідок чого при перетині лінії фазової рівноваги відбувається фазовий перехід.

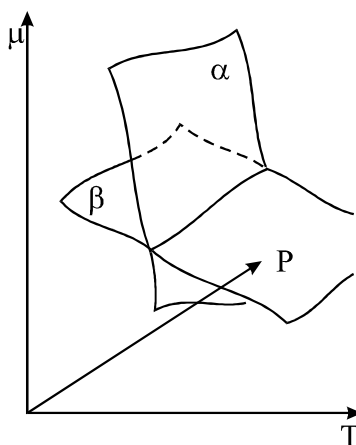


Рис.3. Залежність хімічних потенціалів фаз α і β від тиску і температури

Класифікація фазових переходів була запропонована Еренфестом, і її основна ідея пов'язана з розкладом виразу $\Delta\mu = \Delta\mu(T+dT, p+dp)$ у ряд Тейлора за степенями dT і dp (тут $\Delta\mu = \mu_\alpha - \mu_\beta$).

а) *Фазові переходи I роду* є переходами, при яких похідні хімічних потенціалів μ_α і μ_β за температурою або за тиском не рівні одна одній:

$$\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}; \quad \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu_\beta}{\partial p}. \quad (27)$$

Наслідком рівнянь (27) є стрибкоподібна зміна перших похідних термодинамічного потенціалу G за температурою, тиском у точці переходу. Тому стрибкоподібно змінюються в точці переходу такі величини, як ентропія і об'єм:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (28)$$

і, отже, внутрішня енергія U , оскільки термодинамічний потенціал G , однаковий для фаз, що перебувають у рівновазі, повинен при переході залишатися неперервним. Зі стрибкоподібною зміною ентропії пов'язана теплота переходу $Q = T\Delta S$, яка виділяється або поглинається при переході I роду.

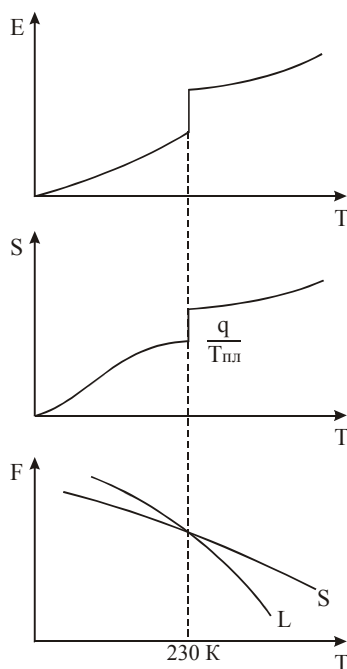


Рис.4. Залежність внутрішньої енергії, ентропії і вільної енергії від температури

На рис. 4 наведено температурні залежності внутрішньої енергії, ентропії і вільної енергії. У точці плавлення речовини спостерігається стрибок внутрішньої енергії, ентропії, а вільна енергія і термодинамічний потенціал Гіббса неперервні.

Прикладами переходів I роду можуть служити процеси, пов'язані зі зміною агрегатного стану речовини (плавлення,

випаровування, сублімація, конденсація, кристалізація), алотропні перетворення в твердому стані, упорядкування атомно-кристалічної структури в ряді сплавів, перехід у надпровідний стан у зовнішньому магнітному полі.

Плавлення кристала. Розглянемо детальніше плавлення кристалічної речовини. Плавлення чистого елемента протікає при певній температурі; при цьому багато характеристик речовини (густина, об'єм, ізотермічна стисливість, теплоємність, електроопір і т.д.) змінюються стрибкоподібно. З'ясуємо зв'язок між звичайно спостережуваною плавною температурною залежністю і стрибкоподібною зміною властивостей речовини при суворо певній температурі. При температурі плавлення $T_{пл}$ тверда і рідка фази знаходяться у рівновазі, якій відповідає точка перетину гілок кривих хімічного або термодинамічного потенціалів для кристалічного $G_S(T)$ і рідкого $G_L(T)$ станів (рис. 5). Криві G_S і G_L існують по обидві сторони від точки плавлення $T_{пл}$, монотонно зменшуючись із температурою. Оскільки більш стійкою є фаза з меншим значенням термодинамічного потенціалу, вище за $T_{пл}$ рідка фаза буде рівноважною, тверда – метастабільною; нижче за $T_{пл}$ рівноважною є тверда фаза, а метастабільною – рідка.

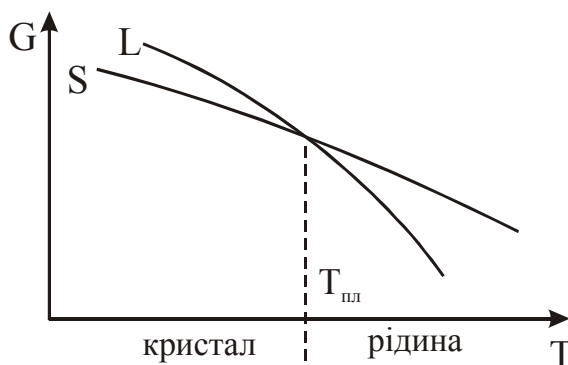


Рис.5. Залежність ізобарно-ізотермічного потенціалу від температури

Область, в якій фаза знаходиться у стійкій рівновазі, називають областю *стабільності фази*. Якщо у присутності іншої фази дана фаза нестійка, то вона називається *метастабільною*. Метастабільним станам відповідає перегрітий кристал або переохолоджена рідина (ці

стани спостерігаються експериментально). Таким чином, зміна властивостей кожної фази відбувається плавно; стрибкоподібна зміна властивостей речовини у точці плавлення пов'язана лише із зміною міжфазної стабільності.

Звідси випливає також, що температура плавлення речовини зумовлюється поведінкою обох фаз і її не можна визначити при розгляді тільки однієї із них, вважаючи, наприклад, що при цій температурі кристалічні ґратки руйнуються внаслідок дуже інтенсивного руху атомів. Кристалічні ґратки і вище температури плавлення все ще досить стійкі (наприклад, алюміній можна перегріти на 5K вище за температуру плавлення), але в звичайних умовах кристалічний стан при температурах вище за $T_{пл}$ не може конкурувати з рідкою фазою.

б) *Фазові переходи II роду* являють собою переходи, при яких хімічні потенціали μ_α і μ_β двох фаз та їх перші похідні за температурою або тиском відповідно рівні одна одній, а похідні більш високих порядків відрізняються:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p} &= \frac{\partial \mu_\beta}{\partial p}; & \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} &= \frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}; \\ \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial p^2} &\neq \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial p^2}; & \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial T^2} &\neq \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial T^2}; & \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial p \partial T} &\neq \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial p \partial T}. \end{aligned} \quad (29)$$

Отже, у точці фазового переходу II роду неперервний не лише термодинамічний потенціал, але і його перші похідні за температурою і тиском (ентропія й об'єм), тоді як другі похідні змінюються стрибком. Тому стрибкоподібно будуть змінюватися і термодинамічні величини, що виражаються через другі похідні: теплоємність при постійному тиску, коефіцієнт об'ємного розширення і стисливість.

$$\begin{aligned} C_p &= T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}; & \beta &= \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}; \\ \chi &= -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}. \end{aligned} \quad (30)$$

Зазначимо, що C_p , β , χ можуть мати стрибкоподібну зміну і у випадку переходів I роду. Оскільки при фазових переходах II роду ентропія змінюється неперервно, то відсутня теплота переходу. Особливістю фазових переходів II роду є принципова неможливість

перегріву і переохолодження фаз: кожна фаза існує тільки в своєму температурному інтервалі. Високотемпературний стан в інтервалі $T < T_0$ (T_0 – температура фазового переходу II роду) втрачає стійкість і зазнає перетворення. Те саме можна сказати і про низькотемпературну фазу в інтервалі $T > T_0$.

Прикладами фазового переходу II роду можуть служити перехід металу з феромагнітного в парамагнітний стан, перехід твердих тіл у надпровідний стан при відсутності зовнішнього магнітного поля, перехід рідкого гелію в надплинний стан.

в) *Зміна симетрії при фазових переходах.* Крива фазової рівноваги може закінчуватися критичною точкою, що характеризується критичним тиском $p_{кр}$ і критичною температурою $T_{кр}$. У критичній точці зникає відмінність між фазами, і при $T > T_{кр}$, $p > p_{кр}$ система завжди гомогенна. Існування критичної точки можливе лише на кривій рівноваги фаз, що володіють однаковою обертальною і трансляційною симетрією. Такими є, наприклад, ізотропні рідина і газ. Різні групи симетрії мають ізотропна рідина і анізотропний кристал, різні кристалічні модифікації речовини. Це означає, що лінії рівноваги рідина–кристал і лінії поліморфних перетворень не можуть закінчуватися критичними точками. Вони або прямують у нескінченність, або перетинаються з лініями рівноваги інших фаз.

Фазові переходи в твердому стані супроводжуються зміною симетрії системи, при цьому у випадку переходів I роду відбувається стрибкоподібна перебудова кристалічної структури, і зміни симетрії не підкоряються ніяким обмеженням: групи симетрії обох фаз можуть істотно відрізнятися. Зміна симетрії при фазових переходах II роду володіє важливою властивістю: група симетрії однієї з фаз є підгрупою групи симетрії іншої фази. При переважній більшості фазових переходів другого роду більш симетрична високотемпературна фаза.

г) *Магнітне перетворення.* У деяких парамагнетиках при пониженні температури спостерігається магнітне перетворення, що належить до фазових переходів II роду. Намагніченість досягає насичення вже в слабких полях порядку кількох ерстедів, при цьому намагніченість насичення у багато разів перевищує намагніченість парамагнетиків. Такий стан речовини називається феромагнітним. Температура переходу з парамагнітного стану в феромагнітний називається точкою Кюрі. Намагніченість насичення J_s неперервно

зменшується з підвищенням температури і зникає в точці Кюрі T_c (рис. 6).

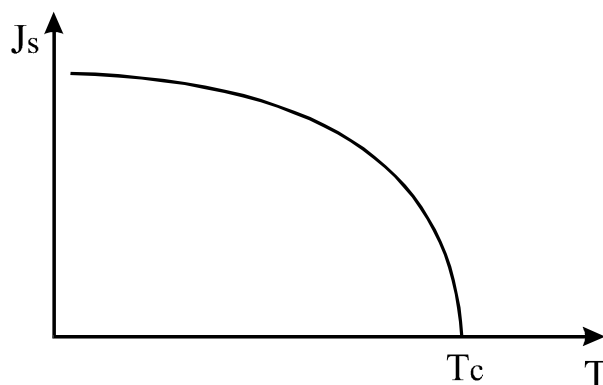


Рис.6. Температурна залежність намагніченості

Крива $J_s(T)$ аналогічна кривим залежності ступеня дальнього порядку від температури в β -латуні: спонтанній електричній поляризації сегнетоелектрика. В основі феромагнетизму, атомно-кристалічного упорядкування лежить перехід типу “порядок–безпорядок”. У випадку феромагнітних перетворень виникає стан із паралельним розташуванням магнітних моментів.

1.5. Стабільність фаз і механізм фазових переходів у твердому стані

При послідовній побудові теорії фазових перетворень необхідно розглянути причини зміни фазового стану і механізм перетворення. Причиною фазових перетворень є зміна стабільності фаз залежно від зовнішніх впливів. Наприклад, стабільна в певному температурному інтервалі фаза стає нестабільною при пониженні або підвищенні температури.

Теорія рівноваги, розвинена Д.Гіббсом, оперує макроскопічними термодинамічними величинами, і дослідження стабільності фаз зводиться до вираження цих величин через властивості атомів і молекул. Точний розв’язок такої задачі (проблема багатьох тіл) методами квантової механіки пов’язаний з

непереборними труднощами математичного характеру, оскільки хвильові рівняння містять $\sim 10^{22}$ змінних. Незважаючи на велике число праць, присвячених розробці наближених методів розв'язання проблеми багатьох тіл, досі не отримано обнадійливих результатів. Звичайно неможливо передбачити навіть відносну стабільність кристалічних структур, і це не дивно, оскільки теплота фазових переходів у твердому стані складає величину порядку 1% енергії зв'язку твердого тіла. У деяких сприятливих випадках вдалося отримати правдоподібне пояснення, чому одна структура більш стабільна, ніж інша, однак подібні пояснення засновані на фізичних моделях і носять напівякісний характер. Більше того, навіть при найпростіших припущеннях про вигляд міжатомної взаємодії розрахунок рівноважних властивостей пов'язаний із розв'язком складних статистичних задач наближеними методами, і важко зрозуміти, чи є висновки наближеного розв'язку наслідком математичних спрощень чи вони відображають особливості вибраної фізичної моделі.

Теоретичне дослідження механізму фазових перетворень також засноване на використанні певних моделей. У цьому випадку більш правомірне застосування наближених методів, оскільки кінетичні властивості менш чутливі до характеру міжатомних сил порівняно з рівноважними властивостями. Але потрібно зазначити, що якщо при описі рівноважних станів системи структурні дефекти (вакансії, вкорінені атоми, дислокації, дефекти укладки, межі зерен) грають неістотну роль, то вони можуть значною мірою впливати на механізм перетворення.

При будь-яких фазових перетвореннях у твердому стані відбувається перебудова атомної структури системи. У твердому стані перебудова структури має місце, крім того, при процесах, що не є фазовими перетвореннями, наприклад при рекристалізації, пластичній деформації ковзанням і двійникуванні. Такі процеси відрізняються від фазових перетворень перебудовою кристалічних ґраток: атоми займають нові положення під дією поверхневих або пружних сил, зовнішнього напруження, а не внаслідок того, що термодинамічний потенціал однієї конфігурації атомів нижчий за інший.

Розглянемо випадок, коли термодинамічний потенціал має більше двох мінімумів при постійних p і T (рис. 7).

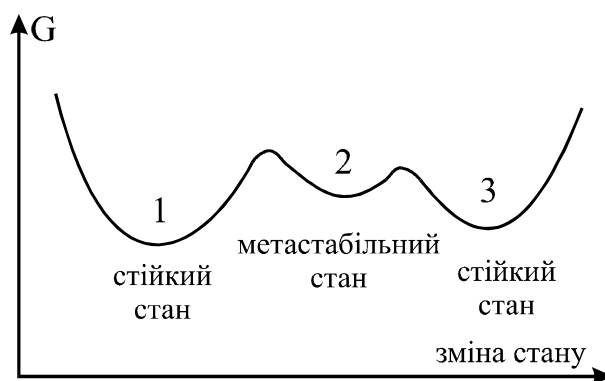


Рис.7. Крива термодинамічного потенціалу системи з метастабільною фазою

Найбільш стійкими є стани 1 і 3, що відповідають двом глибоким мінімумам. Стан 2, що відповідає найнезначнішому мінімуму, є метастабільним. Метастабільні стани на практиці реалізуються так само часто, як і рівноважні, і можуть існувати необмежено довго, особливо при низьких температурах. Метастабільні стани руйнуються спонтанно або внаслідок якого-небудь зовнішнього впливу, і система переходить у рівноважний стан із меншим значенням термодинамічного потенціалу.

Малі флуктуації складу відносно початкового стану істотно впливають на механізм перетворення. Метастабільна система стійка щодо малих флуктуацій, оскільки перехід у рівноважний стан зв'язаний з подоланням потенціального бар'єру. Стан є абсолютно нестійким або лабільним, якщо будь-яка нескінченно мала флуктуація знижує термодинамічний потенціал і енергетичний бар'єр у напрямі даної флуктуації відсутній. Лабільний стан існує тільки тимчасово і розпадається зі швидкістю, яка визначається дифузією або рухомими атомними переміщеннями. Прикладом абсолютної втрати стійкості може служити будь-який фазовий перехід II роду.

Розглядаючи стабільність фаз, Д.Гіббс розрізняє два типи флуктуацій: флуктуації, що відповідають радикальним атомним перебудовам у межах малих локальних областей, і флуктуації, що

відповідають незначним атомним перебудовам у великих об'ємах. Більшість фазових перетворень – розпад твердого розчину, евтектоїдне, мартенситне перетворення – зумовлена нестійкістю системи до флуктуацій першого типу і починається з утворення фізично помітних центрів нової фази (процес зародження), після чого області, що зазнали перетворення, ростуть у навколишню метастабільну фазу (процес зростання). Відповідні перетворення є гетерогенними в тому значенні, що під час перетворення в системі існують макроскопічні області різної структури або складу, навіть якщо початковий і кінцевий стани однофазні.

Коли система нестійка щодо флуктуацій другого типу, відбувається гомогенне перетворення, одночасне у всьому об'ємі. Необхідні для гомогенних перетворень умови виконуються при спінодальному розпаді та деяких переходах типу “порядок–безпорядок”.

Особливістю фазових перетворень у твердому стані є істотна роль міжфазової межі, в околі якої локалізована поверхнева і пружна енергія. У випадку гетерогенних перетворень внесок пружної і поверхневої енергій багато в чому визначає критичний розмір зародка фази виділення, а також швидкість зародження.

Розглянемо самодовільне утворення зародка рівноважної або метастабільної фази виділення в кристалічній матриці. Для зародка сферичної форми радіуса R зміна термодинамічного потенціалу складається з трьох членів, пов'язаних із зміною об'ємної, поверхневої і пружної енергій

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_\varepsilon = -\frac{4}{3}\pi R^3 g_V + 4\pi R^2 \gamma_S + \frac{4}{3}\pi R^3 \varepsilon_V, \quad (31)$$

де g_V – питома зміна термодинамічного потенціалу фази виділення щодо матриці; ε_V – питома пружна енергія; γ_S – поверхнева енергія.

На рис. 8 наведено залежність ΔG від радіуса частинки виділення для випадку $g_V > 0$, $\varepsilon_V = 0$. Випадок $g_V < 0$ відповідає однофазному стійкому стану, при якому виділення частинок нової фази енергетично не вигідне, оскільки всі три члени у виразі (31) більші нуля. Крива 1 показує збільшення термодинамічного потенціалу внаслідок зростання площі міжфазної межі. Крива 2 описує пониження термодинамічного потенціалу за рахунок утворення більш стабільної порівняно з матрицею фази. Сумарна

крива 3 визначає залежність зміни термодинамічного потенціалу системи від розміру зародка.

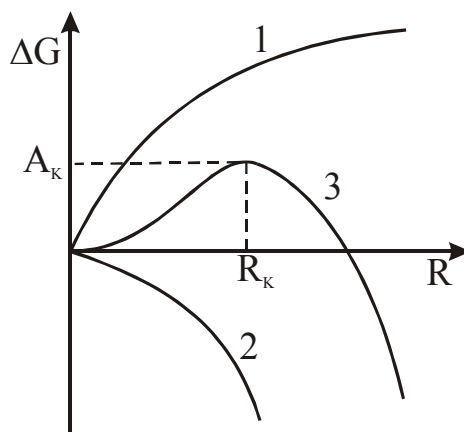


Рис.8. Залежність зміни термодинамічного потенціалу ΔG від розміру частинки фази виділення в кристалічній матриці

Максимум кривої визначає критичний розмір зародка R_K , при перевищенні якого стає вигідним зростання частинки фази виділення. Зародок фази виділення критичного розміру знаходиться в нестійкій рівновазі з навколишньою матрицею: зменшення і збільшення його розміру енергетично вигідне. Радіус критичного зародка можна знайти з умов максимуму ΔG :

$$\frac{d\Delta G}{dR} = -4\pi R^2 g_V + 8\pi R \gamma_S + 4\pi R^2 \varepsilon_V = 0, \quad R_K = \frac{2\gamma_S}{g_V - \varepsilon_V}. \quad (32)$$

Величина енергетичного бар'єра A_K визначається виразом

$$A_K = \frac{16\pi\gamma_S^3}{3(g_V - \varepsilon_V)^2}. \quad (33)$$

Критичний радіус і енергетичний бар'єр ростуть із збільшенням γ_S і ε_V , тобто поверхнева і пружна енергії стабілізують однофазний стан, і навпаки – зменшення поверхневої енергії спричиняє за собою відповідне зменшення розміру критичного зародка і енергетичного

бар'єра. Бар'єр повністю зникає, коли поверхнева енергія дуже мала, перетворення при цьому стає гомогенним.

Розглянемо детальніше структуру міжфазової межі на атомному рівні. Відомо, що в твердих розчинах завжди є зони ближнього порядку, які можна ототожнити з концентраційними флуктуаціями. У результаті таких флуктуацій у локальних зонах твердого розчину виникають *кластери* — зони з відмінним від матричного розташуванням атомів. Оскільки кристалічні ґратки кластера і матриці ізоморфні, то чіткої межі між ними фактично не існує. Тут маємо повністю *когерентне* спряження кристалічних ґраток матриці й кластера. Кластер відділений від матриці когерентною міжфазовою межею — поверхнею, на якій розташування атомів і відстані між ними близькі для обох кристалічних структур. Склад кластера і матриці різний, тому у випадку відмінності в атомних радіусах компонентів навколо кластера виникають пружні (когерентні) спотворення (рис. 9 а).

При збільшенні розміру кластера підсилюються пружні спотворення і спостерігається різке зростання енергії когерентної межі. Релаксація пружних напружень на міжфазовій межі призводить до формування *дислокацій невідповідності*, або епітаксialьних дислокацій. Межа при цьому розбивається на окремі когерентні зв'язані зони, розділені дислокаціями. Така межа називається *напівкогерентною* (рис. 9 б). Повністю когерентне спряження ґраток не обов'язково пов'язане з кластерами, воно наявне, наприклад, при утворенні в твердому розчині доменів впорядкованої фази, а також при ізоморфному розпаді твердого розчину. В однофазному кристалі прикладом когерентної межі є площина двійникування. Когерентність спряження ґраток або часткова когерентність, при якій когерентна хоча б одна з поверхонь розділу, може існувати не тільки у випадку ізоморфних ґраток матриць і виділення. Когерентність спряження кристалічних ґраток має важливе значення для правильного розуміння атомного механізму поліморфних перетворень. Когерентність спряження визначає взаємну орієнтацію кристалічних ґраток матриці та виділення і в багатьох випадках виявляється в мікроструктурі. Форма, характерні розміри, габітусні площини, регулярність у розташуванні частинок виділення у матриці — всі ці параметри багато в чому залежать від природи міжфазової межі.

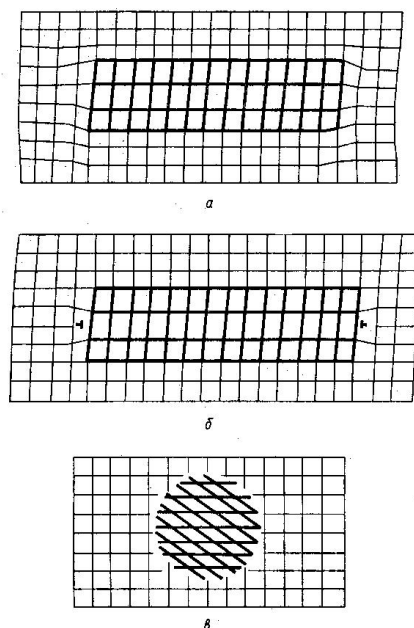


Рис.9. Схема структури міжфазних меж:
а) когерентна; б) частково когерентна; в) некогерентна

Класифікація фазових перетворень у твердому стані проводиться на основі порівняння фазового складу системи в початковому і кінцевому станах. Продукт фазового перетворення може відрізнитися від початкової (матричної) фази:

- складом при збереженні координації атомів у ґратці (ізоструктурний розпад твердого розчину);
- структурою і складом (евтектоїдний розпад, виділення надлишкової фази);
- кристалічною структурою, тобто координацією атомів у ґратці (мартенситне і масивне перетворення, упорядкування атомно-кристалічної структури).

Перші дві групи фазових перетворень характеризуються утворенням фаз зі складом, відмінним від складу матричної фази. Такі перетворення вимагають перерозподілу компонентів у масштабах системи з утворенням областей із різним складом, тобто

здійснюються по *дифузійному механізму*. Третя група фазових перетворень не вимагає перерозподілу компонентів у масштабах системи і здійснюється по *бездифузійному механізму*, наприклад, за рахунок кооперативного зсувного руху атомів при мартенситних перетвореннях.

На даному етапі виразно видно деяку умовність класифікації фазових перетворень у твердому стані. З одного боку, поділ на гомогенні і гетерогенні перетворення або на дифузійні і бездифузійні обґрунтоване, оскільки розкриває природу нестійкості системи щодо малих флуктуацій або містить відомості про механізм перебудови кристалічних ґраток. Однак, з іншого боку, такий поділ погано узгоджується з традиційною термінологією, яка виділяє в окремі групи розпад твердого розчину, мартенситні перетворення, алотропні перетворення і т. д. часто на основі зовнішніх ознак. Наприклад, якщо в основному процеси розпаду твердого розчину пов'язані із зародженням і зростанням частинок фази виділення, тобто належать до гетерогенного типу перетворення, то спінодальний розпад, який може проходити в тій же системі й навіть у сплавах того ж складу, але в інтервалі більш низьких температур, належать уже до гомогенного типу перетворення. У групу мартенситних перетворень об'єднання ведеться за механізмом перебудови ґраток, а в групу алотропних перетворень – за іншою ознакою, а саме за належністю до перетворень у твердому стані, які протікають у чистих елементах або хімічних сполуках. При цьому процеси упорядкування виділяються в окрему групу, хоч можуть бути переходами I і II роду і відповідно належати до гетерогенних і гомогенних перетворень.

У багатьох системах стабільним станом в інтервалі високих температур може бути однофазний твердий розчин, а в області низьких температур рівновазі відповідає двофазний стан. За допомогою загартування, яке полягає у різкому охолодженні сплаву від температур стійкості однофазного стану, твердий розчин на основі компонента або проміжної фази переноситься в інтервал температур, де цей розчин виявляється перенасиченим.

Проаналізуємо детальніше проблему стійкості твердого розчину за відношенням до ізоструктурного розпаду на два твердих розчини: збагачений і збіднений легуючим елементом. Такий тип розпаду здійснюється у системах, діаграма станів яких містить купол

розшарування. З точки зору термодинаміки система з куполом розшарування в інтервалі високих температур характеризується U -подібною залежністю термодинамічного потенціалу від концентрації, в інтервалі низьких температур – W -подібною залежністю. Перехід від однофазного стану з концентрацією C_0 , до двофазного стану з концентраціями C' і C'' пов'язаний зі зміною термодинамічного потенціалу системи на величину $\Delta g = g(C_0) - g(C') \frac{C'' - C_0}{C'' - C'} - g(C'') \frac{C_0 - C'}{C'' - C'}$.

Тут кількість збідненої і збагаченої фази (множники перед $g(C')$ і $g(C'')$) взято у відповідності з правилом важеля. Розклад $g(C')$ і $g(C'')$ у ряд Тейлора в точці C_0 з точністю до членів другого порядку призводить до виразу:

$$\Delta g = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial C^2} \right)_{C_0} (C'' - C_0)(C_0 - C'). \quad (34)$$

З формули (34) випливає, що приріст потенціалу $\Delta g > 0$ при $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial C^2} \right)_{C_0} < 0$, $\Delta g < 0$ при $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial C^2} \right)_{C_0} > 0$.

Таким чином, знак другої похідної термодинамічного потенціалу від концентрації визначає стійкість однофазного стану за відношенням до малих флуктуацій складу. Система нестійка до нескінченно малих флуктуацій складу в зоні, де $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial C^2} \right)_{C_0} < 0$. Таке

співвідношення реалізовується, наприклад, у зоні проміжного максимуму при W -подібній формі концентраційної залежності термодинамічного потенціалу. Сплави відповідного складу після загартування зазнають потім спінодального розпаду.

Якщо $\frac{\partial^2 g}{\partial C^2} > 0$, то система після загартування знаходиться в

стані метастабільної рівноваги щодо малих флуктуацій складу. Розпад у такій системі починається тільки при виникненні досить великих флуктуацій складу.

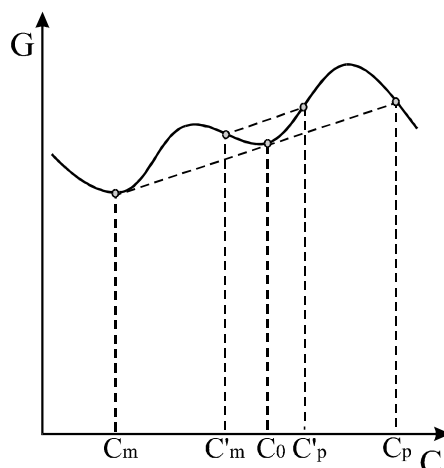


Рис.10. До проблеми стійкості однофазного твердого розчину щодо малих флуктуацій складу

Розглянемо однофазний розчин концентрації C_0 (рис. 10). Цей твердий розчин стійкий щодо малих флуктуацій складу, оскільки термодинамічний потенціал однофазного стану менший, ніж двофазного з концентраціями C'_p і C'_m . Однак для великих флуктуацій складу більш стійким буде двофазний стан із концентраціями C'_p і C_m . Для досягнення такого стану необхідно подолати потенціальний бар'єр, або, іншими словами, в системі повинна виникнути досить велика флуктуація складу, яку можна ототожнити із зародком нової фази з розміром більше критичного. Малі флуктуації складу відповідають тоді докритичним зародкам, які неперервно виникають, але не ростуть, а знову розчиняються в матриці.

Найбільш інтенсивно розпад твердого розчину проходить в інтервалі температур, відповідних двофазному рівноважному стану, що забезпечує одночасно досить високу дифузійну рухливість атомів компонентів. У різних системах такі умови можуть досягатися як при кімнатній температурі (природне старіння), так і при підвищеній температурі (ізотермічний відпал).

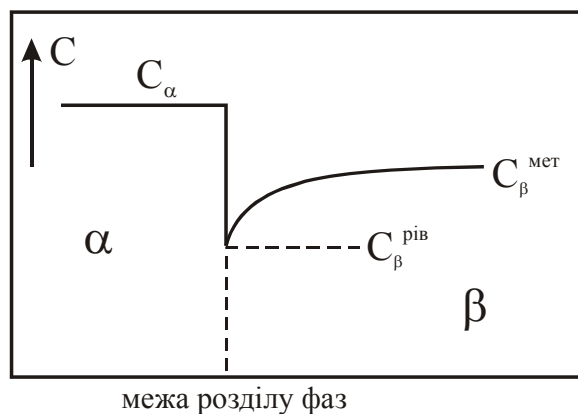


Рис.11. Схема розподілу концентрації у межі частинки на стадії зростання

Для розпаду пересиченого твердого розчину характерна наявність трьох послідовних стадій: зародження, зростання, коалесценція. Ріст центрів нової фази, склад якої відрізняється від складу матриці, визначається дифузією, і на початкових стадіях, безпосередньо після зародження, швидкість зростання зумовлюється процесами на міжфазній межі. На більш пізніх стадіях зростання пересичення поблизу межі стає надто малим і подальше зростання частинок фази виділення відбувається за рахунок дифузії з об'єму матриці. Схема розподілу концентрації на межі частинки фази виділення на даній стадії зростання наведена на рис. 11.

У процесі зростання пересичення в матриці зменшується, і для малих пересичень зростання частинок вже не може здійснюватися за рахунок дифузії з об'єму. Однак і на цій стадії дифузійне зростання частинок не припиняється: найбільш великі частинки продовжують рости за рахунок розчинення дрібних частинок фази, що виділяється. Це явище отримало назву *коалесценції*. При цьому утворення нових зародків виключене, оскільки вони повинні мати відразу макроскопічні розміри, інакше неминуче їх розчинення в матриці.

Коалесценція частинок зумовлена наступними причинами: рівноважні концентрації елементів у матриці і фазі, що виділяється за рахунок поверхневих ефектів, залежать від радіуса кривизни

частинки, тобто від її розміру. У момент, коли пересичення в середньому стає рівним нулю, щодо великих частинок матриця буде дещо пересичена, і ці частинки повільно ростимуть, збіднюючи матрицю і роблячи її ненасиченою відносно дрібних частинок. Останні почнуть розчинятися аж до повного зникнення.

У науковій літературі, присвяченій розпаду твердих розчинів, відсутня єдина термінологія, більше того, деякі терміни, що застосовуються, позбавлені фізичного значення. Тому необхідно чітко окреслити основні поняття, щоб уникнути ускладнень і плутанини.

а) Гомогенний і гетерогенний розпад. У поняття “гомогенний” і “гетерогенний” розпади вкладається абсолютно інше значення, ніж у гомогенному і гетерогенному фазовому перетворенні. Гомогенний розпад означає, що фаза виділення зароджується без участі дефектів кристалічної будови (дислокації, дефекти кладки, межі зерен). Гетерогенному розпаду властива наявність дефектів, що полегшують зародження. Потрібно особливо наголосити, що структурні вакансії не включені в перелік дефектів. Якщо враховувати і їх, то зародження завжди буде гетерогенним, оскільки вакансії відіграють активну роль в утворенні кластерів – центрів зародження фази виділення.

б) Однофазний і двофазний розпад. З точки зору логіки ці терміни взагалі неправильні, оскільки в сплаві, що розпався, завжди присутні принаймні дві фази.

в) Переривчастий і неперервний розпад. При “двофазному” розпаді параметр ґраток матриці змінюється стрибком, тому такий тип розпаду називають переривчастим, на відміну від неперервного, при якому параметр ґраток матриці, тобто склад, змінюється неперервно. На рис. 12 наведено схеми розподілу концентрації на міжфазовій межі у процесі зростання частинки при неперервному виділенні й при утворенні колонії переривчастого розпаду. Переривчастий розпад має характерну морфологію: він починається від меж зерен, область розпаду є колоніями, які зростають в міру зміщення міжфазової межі. Такі колонії мають вигляд комірки, які складаються з частинок фази виділення і збідненої матриці. Переривчастий розпад називають іноді *комірчастим*.

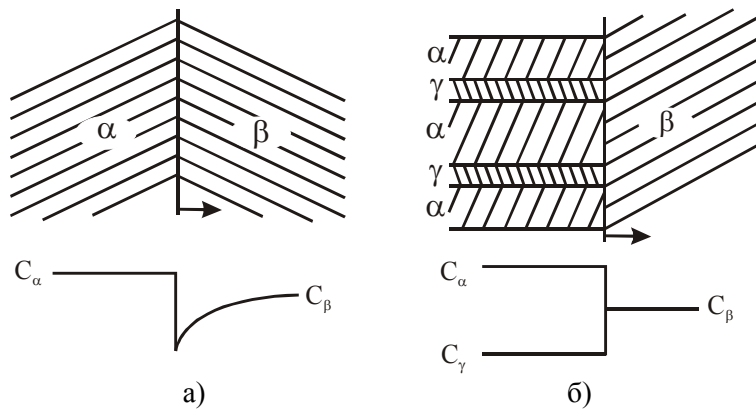


Рис.12. Розподіл концентрації на міжфазній межі в процесі зростання частинки при неперервному виділенні (а) і при утворенні колонії переривчастого розпаду (б)

Однофазний твердий розчин, розпадаючись за неперервним або переривчастим типом, переходить у рівноважний двофазний стан. Однак у процесі переривчастого перетворення співіснують три фази: початковий пересичений твердий розчин, збіднений рівноважний твердий розчин і фаза виділення, а в процесі неперервного перетворення співіснують дві фази: фаза виділення і матриця, склад якої неперервно змінюється.

з) *Зонна стадія розпаду.* На початкових стадіях старіння в ряді сплавів виникають так звані *зони Гін'є-Престона*. Зона Гін'є-Престона являє собою локальну область порушення кристалічної структури, яка виникає за рахунок зміни концентрації і за рахунок зміщення атомів щодо вузлів середніх ґраток. Істотною особливістю зони є відсутність межі розділу з матрицею, що дозволяє виділити зони в особливу категорію, яка не підпадає під визначення фази, оскільки для останньої наявність межі розділу необхідна.

Зони Гін'є-Престона, виявлені рентгенографічно в сплавах різних систем, зазвичай поділяють на дві групи: зони, що не спричиняють спотворення матриці, і зони, що викликають спотворення матриці. Спотворення виникають за рахунок відмінності в атомних радіусах компонентів. На рис. 13 наведено відповідні моделі зон Гін'є-Престона. Зазвичай зони без спотворень мають рівноважну сферичну форму, а зони зі спотвореннями внаслідок

анізотропії пружних властивостей – пластинкову (дископодібну). Наявність у твердому розчині зон Гін'є-Престона зумовлює появу аномального дифузного розсіювання рентгенівських променів і електронів. При низькотемпературному розпаді твердого розчину істотні зміни фізичних і механічних властивостей не супроводжуються появою видимих під оптичним мікроскопом виділень другої фази і пов'язані з утворенням кластерів, зон Гін'є-Престона, дрібних частинок фази виділення. Різке підвищення твердості сплаву на ранніх стадіях низькотемпературного старіння отримало назву *дисперсійного затвердіння*.

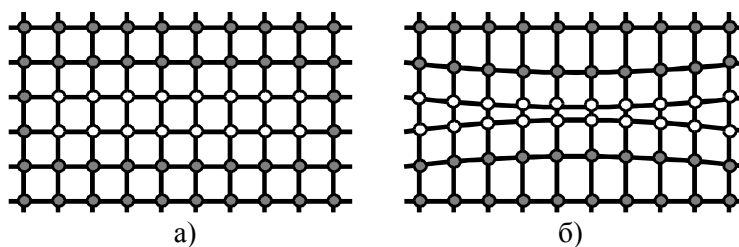


Рис.13. Моделі зон Гін'є-Престона: а) не викликають спотворення матриці; б) викликають спотворення матриці

Спінодальний розпад спостерігається в сплавах, діаграма станів яких містить купол розпаду. У цьому випадку в області низьких температур у рівновазі система двофазна і складається з двох твердих розчинів з ізоморфними структурами і близькими параметрами кристалічних ґраток. Крива концентраційної залежності термодинамічного потенціалу при низьких температурах має *W*-подібну форму (рис. 14). Частина кривої, укладена між точками дотику спільної дотичної, відповідає метастабільному однофазному стану, який реалізовується при швидкому охолодженні з високотемпературної області.

У зоні проміжного максимуму на кривій $g(C)$ є ділянки з позитивною і негативною кривиною, яким відповідають сплави складу C_1 і C_2 . Для сплаву складу C будь-яка флуктуація концентрації призводить до пониження термодинамічного потенціалу, і сплав самодовільно розпадається на дві фази. Такого типу розпад отримав

назву спінодального, оскільки він відбувається в області діаграми стану, обмежений хімічною *спінодальною кривою*, на якій $\frac{\partial^2 g}{\partial C^2} = 0$.

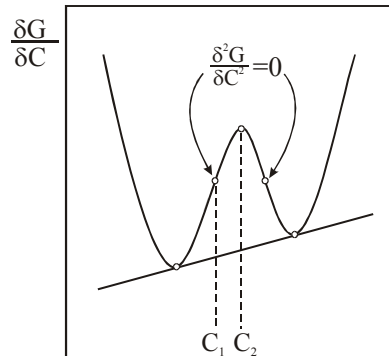


Рис.14. Концентраційна залежність термодинамічного потенціалу в системі зі спінодальним розпадом

Продукт спінодального розпаду – збагачена і збіднена легуючим компонентом фази, що відрізняються лише концентрацією компонентів, отже, при спінодальному розпаді виникає дифузійний потік, спрямований проти градієнта концентрації, тобто в основі механізму спінодального розпаду лежить висхідна дифузія.

Істотну роль у спінодальному розпаді відіграють енергія пружних спотворень і так звана градієнтна енергія (аналог поверхневої енергії), пов'язана з утворенням малих флуктуацій складу й істотною розмитістю меж розділу, на яких склад змінюється не стрибкоподібно, а неперервно.

Мартенситні та масивні перетворення. Механізм розпаду твердого розчину багато в чому схожий із кристалізацією рідкого розчину: тому й іншому властиві стадії зародження і зростання, а також зміна концентрації компонентів у фазах. У твердому стані можливі, крім того, перетворення, що не мають аналогів серед перетворень, пов'язаних із зміною агрегатного стану. Такими перетвореннями є мартенситні й масивні перетворення, що відбуваються бездифузійно і призводять до зміни типу кристалічної структури без перерозподілу компонентів між фазами.

а) *Мартенситне перетворення.* При мартенситному перетворенні перебудова кристалічної структури здійснюється за допомогою колективного зсуву багатьох тисяч атомів на відстані порядку міжатомних. Обов'язковою умовою кооперативного руху межі розділу фаз при мартенситному перетворенні є когерентність спряження кристалічних ґраток матриці й мартенситної фази. Перебудову ґраток при утворенні мартенситної фази можна представити як деформацію з інваріантною площиною (рис. 15); міжфазна межа при цьому збігається з інваріантною площиною.

Найважливішою особливістю мартенситного перетворення є слабка залежність рухливості міжфазної межі від температури: в деяких сплавах мартенситне перетворення протікає в інтервалі досить низьких температур 100 К і нижче.

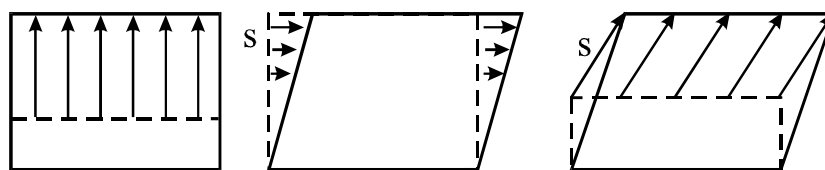


Рис.15. Деформація з інваріантною площиною:
а) дилатація, б) зсув, в) зсув і дилатація

Швидкість руху міжфазної межі досягає в ряді випадків надзвичайно високого значення $\sim 10^3$ м/с, близько до швидкості звукових хвиль у твердих тілах. Мартенситні перетворення відбуваються у багатьох сплавах вкорінення (сталі) і заміщення (сплави на основі міді, срібла, золота, цирконію, титану і т.д.). Причиною мартенситних перетворень є втрата стійкості кристалічних ґраток високотемпературної фази щодо зсуву хвиль певного типу. Прояв нестійкості кристалічної структури до зсуву хвиль відчувається в передмартенситному інтервалі температур – безпосередньо вище точки початку мартенситного перетворення. Для передмартенситного інтервалу характерні аномалії фізичних властивостей і кристалічної структури: негативний коефіцієнт температурної залежності електроопору; знижене значення пружних модулів другого порядку c' або c_{44} ; дифузійне розсіювання рентгенівських променів і електронів, інтенсивність якого збільшується при наближенні температури до M_s .

(наростання ближнього порядку зміщень); формування проміжних структурних станів – локалізованих областей, які є центрами зародження мартенситних кристалів (проміжні структури зсуву).

б) *Масивні перетворення*. Мартенситний механізм перетворення з властивою йому кінетикою і когерентністю ґраток на межі розділу фаз не єдиний, за яким відбувається бездифузійні фазові перетворення. Перетворення в твердому стані з так званою *нормальною* кінетикою, тобто з часовою і температурною залежностями швидкості перетворення, подібними залежностям для процесу кристалізації рідини, також можуть проходити без перерозподілу компонентів між фазами. Цей тип перетворення називається *масивним*. Внаслідок масивного перетворення формується однофазний стан, зерна нової фази мають вигляд масивів довільної форми. Масивні перетворення відбуваються в чистих елементах, сполуках стехіометричного складу, твердих розчинах.

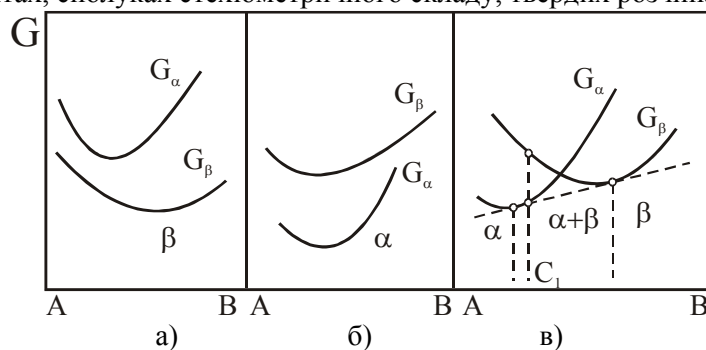


Рис.16. Термодинамічне обґрунтування бездифузійних перетворень

З точки зору термодинаміки бездифузійне утворення нової фази (за мартенситною або нормальною кінетикою) може відбуватися лише у разі пониження термодинамічного потенціалу системи (рис. 16). Звичайні бездифузійні перетворення при температурах, близьких до температури рівноваги фаз, проходять за допомогою утворення зародків та їх зростання, тобто при малих переохолодженнях відбуваються масивні перетворення; при великих переохолодженнях переважає мартенситний механізм.