

К. А. ОСИПОВ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ ВЗАИМНОЙ
РАСТВОРИМОСТИ МЕТАЛЛОВ В РАВНОВЕСИИ**

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 26 IV 1974)

Абсолютная величина изменения термодинамического потенциала металла при нагревании его от 0° К до температуры плавления может быть рассчитана по уравнению

$$q_1 = - \left(\int_0^{T_s} C_p dT - T_s \int_0^{T_s} \frac{C_p}{T} dT \right) \quad (1)$$

или, с меньшей точностью (1), по уравнению

$$q_2 = -T_s [C_p (6,7 - \ln T_s) - S]. \quad (2)$$

Для твердых растворов металлов можно применять (1, 2) уравнение

$$q_3 = -T_s' (6,7 - \ln T_s') \sum_i X_i C_{p_i} + T_s' \sum_i X_i S_i - RT_s' \sum_i X_i \ln X_i + q^{изб}. \quad (3)$$

В этих уравнениях * T_s — температура плавления чистого металла, T_s' — температура солидуса твердого раствора, X_i — мольная концентрация i -го компонента в растворе, S — энтропия чистого металла (S_i — в растворе) при температуре 298,16° К; C_p — теплоемкость при постоянном давлении чистого металла (C_{p_i} — в растворе), R — газовая постоянная, $q^{изб}$ — отражает неидеальность твердого раствора и возможное изменение типа кристаллической решетки компонента при его вхождении в решетку растворителя.

Уравнение (1) получено (3) с учетом температурной зависимости C_p , уравнения (2) и (3) — при допущении (1, 2), что в интервалах температур $T_s - 298^\circ$ и $T_s' - 298^\circ$ теплоемкости являются постоянными и равняются $(H_{T_s} - H_{298^\circ}) / (T_s - 298^\circ)$, где $H_{T_s} - H_{298^\circ}$ — разность в энтальпии i -го компонента при температуре плавления и 298,16° К.

По физическому смыслу (3) абсолютные величины q_1 , q_2 и q_3 представляют собой работу, которую надо затратить для того, чтобы перевести стабильную систему при 0° К в состояние, соответствующее ее состоянию при температуре плавления. Следовательно, q_1 , q_2 и q_3 характеризуют термодинамическую устойчивость кристаллической решетки и ее сопротивляемость переходу в жидкое состояние.

Далее будем рассматривать только бинарные равновесные системы. Обозначим: $T_{e,p}$ — температура эвтектики или перитектики; T_s , C_{p1} , S_1 , X_1 — температура плавления, теплоемкость, энтропия при 298,16° К и концентрация при $T_{e,p}$ соответственно для компонента растворителя. Индекс 2 при этих величинах обозначает растворенный компонент.

Для гипотетического твердого раствора с концентрациями компонентов X_1 и X_2 , температуру солидуса T_s' которого мы принимаем равной

* Знак абсолютной величины || везде опущен.

температуре плавления T_s компонента растворителя, по уравнению (3) получим $q_{3, T_{s1}}$. Расчеты по уравнению (2) для растворенного компонента, когда его количество принимается равным концентрации X_2 в растворе, дадут $q_{2, T_{s1}}$ и $q_{2, T_{e, p}}$ при допущении $T_{s_2} = T_{s1}$ и $T_{s_2} = T_{e, p}$ соответственно.

Введем новую величину

$$q_{ms} = q_{3, T_{s1}} - (q_{2, T_{s1}} - q_{2, T_{e, p}}). \quad (4)$$

Если пренебречь q^{nsb} , входящим в абсолютную величину $q_{3, T_{s1}}$ согласно уравнению (3), то из формулы (4) получаем

$$q_{ms} = -T_{s1} X_1 [C_{p1} (6,7 - \ln T_{s1}) - S_1] - T_{e, p} X_2 [C_{p2} (6,7 - \ln T_{e, p}) - S_2] - RT_{s1} (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2). \quad (5)$$

Согласно принципу Ле-Шателье⁽³⁾, при образовании твердого раствора компонент растворитель противодействует выведению его из состояния равновесия и изменению соответствующей этому состоянию термодинамической устойчивости. Величина q_{ms} , как предполагает автор,

Таблица 1

Компонент	C_p , кал/г-атом (¹ , ²)	S , кал-град ⁻¹ . г-атом ⁻¹ (⁴ , ⁵)	Компонент	C_p , кал/г-атом (¹ , ²)	S , кал-град ⁻¹ . г-атом ⁻¹ (⁴ , ⁵)
Ag	6,75	10,20	Ni	7,92	7,12
Al	6,72	6,77	Pb	6,73	15,50
Au	6,67	11,00	Si	4,80	4,50
Cd	6,62	13,60	Sn	7,00	12,30
Cu	6,65	7,97	Ta	7,20	9,90
Ga	5,80	9,80	Ti	8,20	7,30
In	6,70	13,90	V	7,83	7,00
Mg	5,95	7,77	W	7,25	8,00
Nb	7,10	8,73	Zn	6,53	9,95

согласуется с этим принципом, а противодействие изменению термодинамической устойчивости количественно близко связано с разностью двух величин, заключенных в скобки правой части формулы (4). Далее будет показано, что q_{ms} хорошо удовлетворяет экспериментальным данным.

При сравнении уравнений (5) и (2) можно заметить, что первые два члена правой части уравнения (5) отличаются от правой части уравнения (2) только множителями X_1 и X_2 и наличием во втором члене температуры $T_{e, p}$ вместо T_s . Следовательно, физическая сущность обоих членов правой части уравнения (5) является такой же, что и величин q_1 , q_2 и q_3 . Так, например, второй член уравнения (5) представляет собой абсолютную величину изменения термодинамического потенциала растворенного компонента, соответствующего концентрации X_2 , которое должно иметь место при его нагревании от 0° К до температуры $T_{e, p}$ в предположении, что до этой температуры тип кристаллической решетки компонента не изменяется. При более точном анализе вопроса следует учесть соответствующую добавку ко второму члену, которая может появиться за счет возможного изменения типа решетки и приближения ее к решетке растворителя. Оценка показывает, однако, что такие добавки являются незначительными. Третий член в уравнении (5) представляет собой абсолютную величину термодинамического потенциала образования идеального твердого раствора при температуре плавления компонента растворителя. Наличие его в уравнении (5) не означает, что реальные твердые растворы нами рассматриваются как идеальные.

согласуется с \bar{q}_{ms} . При переходе к системам на основе другого растворителя точное значение постоянной должно изменяться.

Величина q_{ms} обладает тем свойством, что она всегда, как бы не изменялись составляющие ее части, очень близки к q_2 , рассчитанному для компонента растворителя по уравнению (2). Так, из табл. 3 можно видеть, что среднее значение \bar{q}_{ms} для бинарных систем на основе того или иного растворителя обычно превосходит q_2 не более чем на 2—4%. В случае систем Au—X_i значение \bar{q}_{ms} на 2% меньше значения q_2 для золота, очевидно, из-за неточности ряда экспериментальных данных по взаимной растворимости компонентов в системах Au—X_i.

Тот факт, что \bar{q}_{ms} превосходит, хотя и немного, q_2 для компонента растворителя означает, что в энергетическом смысле сопротивляемость твердого раствора плавлению превосходит сопротивляемость растворителя, хотя температура плавления раствора, как правило, более низкая. В противном случае образование равновесного твердого раствора было бы маловероятным.

Наличие постоянной q_{ms} , которая хорошо соответствует экспериментальным данным по растворимости и величине q_2 , можно рассматривать как указание на существование закона сохранения термодинамической устойчивости кристаллической решетки компонента растворителя. Этот закон не допускает больших изменений устойчивости решетки.

В заключение отметим, что величина q_{ms} обладает малой чувствительностью к изменению параметров, входящих под знаком логарифма в эмпирическое уравнение (5). Поэтому имеется необходимость получить более совершенное уравнение, которое позволяло бы рассчитывать точные теоретические значения q_{ms} и улавливать небольшие изменения в параметрах взаимной растворимости. Получению такого уравнения должно способствовать, в частности, применение уравнения (1) вместо использованного в данной работе уравнения (2).

Таблица 3

Система 1—2	\bar{q}_{ms} кал/г-атом по урав- нению (5)	q_2 кал/г-атом по урав- нению (2) для раство- рителя (1, 2)
Ag—X _i	16297	15933
Al—X _i	7399	7186
Au—X _i	18759	19145
Cu—X _i	16037	15445
Ni—X _i	23396	22705
Zn—X _i	6287	6030

Институт металлургии
им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Осипов, Некоторые активируемые процессы в твердых металлах и сплавах, Изд. АН СССР, 1962. ² К. А. Осипов, В сб. Химия металлических сплавов, М., «Наука», 1973, стр. 185. ³ Л. Ландау, Е. Л. Лифшиц, Статистическая физика, М.—Л., 1951, стр. 72, 86. ⁴ К. К. Kelley, Contribution to the Data on Theoretical Metallurgy, v. 10, Bull. 476 (1949); v. 11, Bull. 477 (1950). ⁵ O. Kubaschewski, E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry, London, 1955. ⁶ М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, т. 1, 2, М., 1962.