

В. И. ПОСЫПАЙКО, В. Н. ПЕРВИКОВА, В. Я. ВОЛКОВ

**УРАВНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЛИКВИДУСА ДИАГРАММ  
СОСТОЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ**

(Представлено академиком И. В. Тананавым 9 VIII 1974)

Вопросам аналитического описания диаграмм состояния в последнее время уделяется особое внимание, так как существующие графические методы их построения требуют проведения трудоемкого и длительного по времени эксперимента, а гипотетически выбранные или выведенные из геометрической интерпретации положений термодинамики «гибкие» функции позволяют удовлетворительно описать зависимость температуры кристаллизации от концентраций компонентов, значительно сократить экспериментальную работу и использовать вычислительную технику (<sup>1-4</sup>).

В работе предлагаются интерполяционные уравнения, выведенные на основании геометрических условий равновесия двух фаз. Равенство удельных термодинамических потенциалов жидкой и твердой фаз эквивалентно, в геометрическом аспекте, существованию общей касательной плоскости к их поверхностям термодинамического потенциала (<sup>5</sup>). При построении модели поверхности ликвидуса предполагалось, что в системе твердые растворы тождественны чистым компонентам или область твердых растворов на основе исходных компонентов значительно меньше по сравнению с областью, занимаемой смесью твердых растворов.

Предположим, что для определенной температуры построена поверхность термодинамического потенциала  $f_{ж}$  — жидкой фазы (рис. 1), и известно значение термодинамического потенциала для твердой фазы — компонента  $A$ . Условие равновесия твердой и жидкой фаз моделируется конической поверхностью, касательной к  $f_{ж}$  и проходящей через  $f_{тв}$ , где  $f_{тв}$  — термодинамический потенциал твердой фазы. Если линию касания  $1e2$  ортогонально спроецировать на изотермическую плоскость  $T_1$  (температура, при которой выбраны  $f_{тв}$  и  $f_{ж}$ ), то получим изотерму  $1_1e_12_1$  поверхности ликвидуса. Отсюда следует, что уравнение поверхности ликвидуса, исходя из уравнения поверхности термодинамического потенциала жидкой фазы, запишется в следующем виде:

$$T(x_i) = f(x_i) + \sum_{i=1}^{n-1} x_i \frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i}, \quad (1)$$

где  $T(x_i)$  — уравнение поверхности ликвидуса,  $f(x_i)$  — уравнение поверхности термодинамического потенциала,  $x_i$  — концентрация  $i$ -го компонента,  $\Sigma$  — суммирование по  $i$ . Для доказательства справедливости уравнения (1) определим значение  $T(x_i)$  для некоторой произвольной точки  $e_1$ , изотермы поверхности ликвидуса. Из рис. 1 следует, что

$$Ee_1 = Ee + ee_1, \quad (2)$$

где

$$Ee_1 = T(x_i), \quad Ee = f(x_i), \quad ee_1 = \sum_{i=1}^{n-1} x_i \frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i}.$$

Уравнение (2) имеет место для любой другой точки, а значит, и для всей поверхности ликвидуса.



Из уравнений (4), (6), (7) следует уравнение поверхности ликвидуса

$$\rho T = \left(1 - 2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i\right) f_j + 2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i f_i + \\ + RT \left( \left[1 - 2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i\right] \ln \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i\right) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i \ln x_i \right)$$

и после преобразований

$$T = \frac{(1 - 2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i) f_j + 2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i f_i}{\rho - R \left[ (1 - 2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i) \ln \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i\right) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i \ln x_i \right]}, \quad (8)$$

где  $\rho$  — коэффициент, компенсирующий совмещение температурной оси и термодинамического потенциала.

3. Уравнение поверхности ликвидуса в регулярном приближении раствора (жидкой фазы) (6, 7) приводится ниже (выводы опущены):

$$T = \frac{(1 - 2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i) f_j + 2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i f_i + f_c (2 - 3 \sum_{i=1}^{n-1} x_i) \prod_{i=1}^{n-1} x_i}{\rho - R \left[ (1 - 2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i) \ln \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i\right) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} x_i \ln x_i \right]}, \quad (9)$$

где  $f_c$  — энергия смешения компонентов,  $\prod_{i=1}^{n-1} x_i$  — произведение концентраций компонентов  $i$  элементов.

В работе под термином «поверхность ликвидуса» подразумевается гиперповерхность ликвидуса  $n$  компонентной системы и суммирование ведется по  $n-1$  компонентам (а не по  $n$ ), так как концентрации последних связаны линейной зависимостью  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ .

Анализ предложенных интерполяционных уравнений показывает, что приближения (8), (9) целесообразнее применять при расчете систем с общим ионом (катионом или анионом), так как логарифмическая часть уравнения для концентраций диагональных сечений взаимных систем дает неопределенное значение (т. е. приходит к  $\ln 0$ ). Поверхность ликвидуса в диагональных сечениях будет иметь разрыв, что противоречит условию непрерывности изменения свойства при изменении концентраций (8).

Проведенная нами проверка, на большом числе экспериментально исследованных системах (9), выведенных уравнений и расчеты по ним с помощью ЭВМ показали большую сходимость экспериментальных исследованных результатов и подтвердили возможность применения данных уравнений при экспериментальных исследованиях многокомпонентных систем.

Всесоюзный заочный  
политехнический институт  
Москва

Поступило  
12 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Д. Громаков, О некоторых закономерностях равновесных систем, Изв. Казанского университета, 1961. <sup>2</sup> О. С. Иванов, Изв. АН СССР, Металлы, № 1, 204 (1969). <sup>3</sup> Л. Кауфман, Х. Бернштейн, Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ, М., 1972. <sup>4</sup> Д. С. Каменецкая, ЖНХ, т. 3, в. 3 (1958). <sup>5</sup> И. И. Ван-Лаар, Шесть лекций о термодинамическом потенциале, 1938. <sup>6</sup> R. Becker, Proc. Phys. Soc., v. 52, 71 (1940). <sup>7</sup> Б. Я. Пинес, Изв. сект. физ.-химич. анализа, т. 16, в. 1 (1943). <sup>8</sup> Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Изд. АН СССР, 1940. <sup>9</sup> Н. К. Воскресенская, Справочник по плавкости солевых систем, Изд. АН СССР, т. 2, 1961.