

УДК 669.017.3:544.12.017

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. КУЗНЕЦОВ, М. П. ЛЕОНОВ, А. С. ЛУКЬЯНОВ,
В. А. КОВАЛЕВА, М. П. ШАПОВАЛОВ

ОПИСАНИЕ КРИВЫХ ЛИКВИДУС ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ A_mB_n

(Представлено академиком А. А. Бочваром 5 III 1975)

В работах (1-3) было рассмотрено равновесие между кристаллами химического соединения и жидким раствором и получены уравнения кривых ликвидус химических соединений типа АВ. Для описания хода кривой ликвидус соединений типа A_mB_n , где $m \neq n \neq 1$, в работах (4, 5) были получены приближенные решения дифференциального уравнения Пригожина и Дефэя (1) в том случае, когда жидкие растворы являются регулярными, квазирегулярными или субрегулярными.

В настоящей работе мы попытались получить уравнение кривой ликвидус химического соединения A_mB_n , рассматривая процесс плавления одного моля кристаллов соединения A_mB_n с весьма узкой областью гомогенности при температуре $T < T_{пл}$. A_mB_n в виде реакции



Для реакции (1) можно записать

$$\mu_{A_mB_n}^{кр} = m\mu_A^* + n\mu_B^* \quad (2)$$

где $\mu_{A_mB_n}^{кр}$, μ_A^* , μ_B^* — химические потенциалы кристаллов соединения A_mB_n , компонентов А и В в жидком растворе соответственно, m и n — стехиометрические коэффициенты.

Если учесть, что изменение химического потенциала соединения A_mB_n при плавлении $\Delta\mu_{A_mB_n}^{пл}$ определяется разностью между химическим потенциалом жидкого раствора стехиометрического состава $\mu_{A_mB_n}^{ж,ст}$ и химическим потенциалом кристаллов соединения $\mu_{A_mB_n}^{кр}$, то можно написать, что

$$m\mu_A^* + n\mu_B^* = \mu_{A_mB_n}^{ж,ст} - \Delta\mu_{A_mB_n}^{пл} \quad (3)$$

Полагая, что взаимодействие между атомами А и В в жидком растворе описывается в рамках модели регулярных растворов, получаем

$$\begin{aligned} m\mu_A^{0,*} + mRT \ln x_A^* + m\alpha_{AB}(1-x_A^*)^2 + n\mu_B^{0,*} + nRT \ln(1-x_A^*) + n\alpha_{AB}(x_A^*)^2 = \\ = m\mu_A^{0,*} + mRT \ln \frac{m}{m+n} + m\alpha_{AB} \left(\frac{n}{m+n} \right)^2 + n\mu_B^{0,*} + \\ + nRT \ln \frac{n}{m+n} + n\alpha_{AB} \left(\frac{m}{m+n} \right)^2 - \Delta\mu_{A_mB_n}^{пл} \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\mu_A^{0,ж}$ и $\mu_B^{0,ж}$ — химические потенциалы компонентов А и В при данной температуре T , α_{AB} — энергия межатомного взаимодействия в жидком растворе.

После взаимного сокращения одинаковых членов правой и левой части равенства (5) записываем

$$-\Delta\mu_{A_mB_n}^{пл} = RT \ln \left\{ \left[\frac{x_A^{ж}(m+n)}{m} \right]^m \left[\frac{(1-x_A^{ж})(m+n)}{n} \right]^n \right\} + \alpha_{AB} \left\{ m(1-x_A^{ж})^2 + n(x_A^{ж})^2 - \frac{mn}{m+n} \right\}. \quad (5)$$

При

$$\Delta c_{p,A_mB_n} = c_{p,A_mB_n}^{ж} - c_{p,A_mB_n}^{кр} = 0$$

$$\frac{\Delta\mu_{A_mB_n}^{пл}}{RT} = \frac{\Delta S_{пл}}{R} \left(\frac{T_{пл}}{T} - 1 \right). \quad (6)$$

В уравнении (6) $\Delta S_{пл}$ и $T_{пл}$ — энтропия и температура плавления химического соединения A_mB_n . Учитывая (6), окончательно получаем уравнение, описывающее кривую ликвидус соединения A_mB_n

$$-\frac{\Delta S_{пл}}{R} \left(\frac{T_{пл}}{T} - 1 \right) = \ln \left\{ \left[\frac{x_A^{ж}(m+n)}{m} \right]^m \left[\frac{(1-x_A^{ж})(m+n)}{n} \right]^n \right\} + \frac{\alpha_{AB}}{RT} \left\{ m(1-x_A^{ж})^2 + n(x_A^{ж})^2 - \frac{mn}{m+n} \right\}. \quad (7)$$

Легко показать, что подобное уравнение описывает кривую ликвидус соединения A_mB_n и в тех случаях, когда жидкие растворы ведут себя как квази- или субрегулярные. Различие заключается в том, что в первом случае энергия межатомного взаимодействия α_{AB} зависит только от температуры, а во втором — и от концентрации.

Важно заметить, что для случая эквивалентного соединения АВ ($m=n=1$) из выражения (7) нетрудно прийти к уравнению, полученному Виландом⁽³⁾

$$-\frac{\Delta S_{пл}}{R} \left(\frac{T_{пл}}{T} - 1 \right) = \ln 4x(1-x) + \frac{\alpha_{AB}}{2RT} (1-2x)^2. \quad (8)$$

Уравнение (7) может быть также использовано и для описания хода кривых ликвидуса фаз, образующихся на основе химических соединений A_mB_n , имеющих узкую область гомогенности и плавящихся инконгруэнтно. В этом случае величина $T_{пл}$ в (7) будет фиктивной.

Определение энергии межатомного взаимодействия α_{AB} , энтропии и, в случае инконгруэнтно плавящихся фаз, фиктивной температуры плавления может быть проведено с использованием метода оптимизации этих

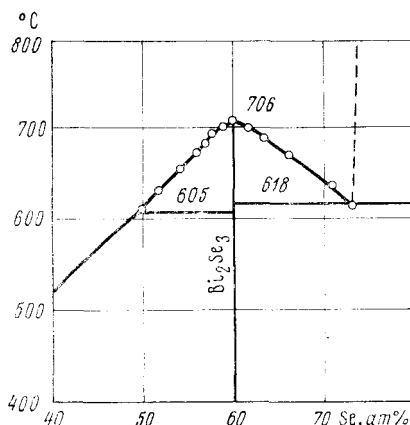


Рис. 1. Расчетная (сплошная линия) и экспериментальная (с точками) кривая ликвидус химического соединения Bi_2Se_3

параметров. В качестве примера использования предлагаемого в настоящей работе уравнения (7) на рис. 1 представлены результаты расчета кри-вой ликвидус соединения Bi_2Se_3 .

Московский институт стали
и сплавов

Поступило
28 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, Новосибирск, 1966.
² W. F. Schottky, M. B. Bever, Acta Metallurgica, v. 6, 320 (1958). ³ L. Vieland, Acta Metallurgica, v. 11, 137 (1963). ⁴ В. А. Ротенберг, Г. М. Кузнецов, ЖФХ, т. 48, 464 (1974). ⁵ Г. М. Кузнецов, М. П. Леонов, ЖФХ, т. 49, 1049 (1975). ⁶ A. Schneider, Metall, v. 27, 368 (1973). ⁷ М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, т. 1, М., 1962.