

УДК 541.12.017.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

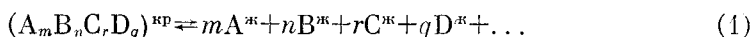
Г. М. КУЗНЕЦОВ, В. В. ОЛЕНИН, М. П. ЛЕОНОВ

ОПИСАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЛИКВИДУС МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком Н. М. Жаворонковым 8 IV 1975)

В работах (¹⁻⁴) были получены уравнения кривых ликвидус конгруэнтно-плавящихся химических соединений АВ (¹⁻³) и A_mB_n (⁴) для случая идеальных (¹), регулярных (^{2, 3}) и субрегулярных (⁴) жидких растворов.

В данной работе рассмотрена возможность описания поверхностей ликвидус многокомпонентных химических соединений с узкой областью гомогенности, представляя процесс плавления одного моля кристаллов N -компонентного соединения $A_mB_nC_rD_q \dots$ в виде реакции диссоциации



Для реакции (1) можно написать

$$\mu_{A_mB_nC_rD_q \dots}^{кр} = m \mu_A^{ж} + n \mu_B^{ж} + r \mu_C^{ж} + q \mu_D^{ж} + \dots = \sum_{i=1}^N \beta_i \mu_i^{ж},$$

где $\mu_{A_mB_nC_rD_q \dots}^{кр}$, $\mu_i^{ж}$ — химические потенциалы кристаллов N -компонентного соединения $A_mB_nC_rD_q \dots$ и компонентов А, В, С, D, ... в жидком растворе, соответственно, $\beta_i = m, n, r, q \dots$ — стехиометрические коэффициенты. Поскольку

$$\mu_{A_mB_nC_rD_q \dots}^{кр} = \mu_{A_mB_nC_rD_q \dots}^{ж,ст} - \Delta \mu_{A_mB_nC_rD_q \dots}^{пл}$$

то

$$-\Delta \mu_{A_mB_nC_rD_q \dots}^{пл} = (m \mu_A^{ж} + n \mu_B^{ж} + r \mu_C^{ж} + q \mu_D^{ж} + \dots) - (m \mu_A^{ж,ст} + n \mu_B^{ж,ст} + r \mu_C^{ж,ст} + q \mu_D^{ж,ст} + \dots) = \sum_{i=1}^N \beta_i (\mu_i^{ж} - \mu_i^{ж,ст}), \quad (2)$$

где $\mu_{A_mB_nC_rD_q \dots}^{ж,ст}$ — химический потенциал жидкого N -компонентного раствора стехиометрического состава, а

$$\Delta \mu_{A_mB_nC_rD_q \dots}^{пл} = \Delta H_{пл} - T \Delta S_{пл}.$$

В том случае, когда жидкие растворы являются регулярными, химический потенциал компонента i в таком растворе будет равен

$$\mu_i^{ж} = \mu_i^{0,ж} + RT \ln x_i^{ж} + \sum_{j=1}^{N-1} \alpha_{ij} (x_j^{ж})^2 + \sum_{j=1+1}^{N-1} \sum_{k=i+2}^{N-2} (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) x_j x_k \quad i \neq j \neq k, \quad (3)$$

где α_{ij} , α_{ik} , α_{jk} — параметры межатомного взаимодействия в жидком растворе.

Подставляя (3) в (2) и полагая $\Delta C_{p, A_m B_n C_r D_q}^{пл} = 0$, окончательно получаем уравнение поверхности ликвидус N -компонентного химического соединения

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta S_{пл}}{R} \left(\frac{T_{пл}}{T} - 1 \right) = \sum_{i=1}^N \beta_i \ln \frac{N_{\Sigma}}{\beta_i} x_i + \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^N \beta_i \sum_{j \neq i} \left(x_j^2 + \frac{\beta_j^2}{N_{\Sigma}^2} \right) \alpha_{ij} + \\ + \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^N \beta_i \sum_{j \neq h \neq i} \left(x_j x_h - \frac{\beta_j \beta_h}{N_{\Sigma}^2} \right) (\alpha_{ij} + \alpha_{ih} - \alpha_{jh}). \end{aligned} \quad (4)$$

В уравнении (4) $\Delta S_{пл}$ и $T_{пл}$ — энтропия и температура плавления N -компонентного химического соединения.

Для трехкомпонентного эквиатомного химического соединения ABC ($m=n=r=1$) уравнение поверхности ликвидус (4) принимает вид

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta S_{пл}}{R} \left(\frac{T_{пл}}{T} - 1 \right) = \ln [9 \cdot x_A \cdot x_B \cdot x_C] + \\ + \frac{1}{RT} \left\{ \left(x_A^2 - \frac{1}{9} \right) (\alpha_{AB} + \alpha_{AC}) + \left(x_B^2 - \frac{1}{9} \right) (\alpha_{AB} + \alpha_{BC}) + \right. \\ + \left. \left(x_C^2 - \frac{1}{9} \right) (\alpha_{AC} + \alpha_{BC}) \right\} + \frac{1}{RT} \left\{ \left(x_B \cdot x_C - \frac{1}{9} \right) (\alpha_{AB} + \alpha_{AC} - \alpha_{BC}) + \right. \\ + \left. \left(x_A \cdot x_C - \frac{1}{9} \right) (\alpha_{AB} + \alpha_{BC} - \alpha_{AC}) + \left(x_A \cdot x_B - \frac{1}{9} \right) (\alpha_{AC} + \alpha_{BC} - \alpha_{AB}) \right\}. \end{aligned}$$

Частным случаем уравнения поверхности ликвидус (4) является уравнение кривой ликвидус двухкомпонентного химического соединения, которое для эквиатомного соединения AB ($m=n=1$) имеет вид

$$-\frac{\Delta S_{пл}}{R} \left(\frac{T_{пл}}{T} - 1 \right) = \ln [4x(1-x)] + \frac{\alpha_{AB}}{2RT} (1-2x)^2 \quad (5)$$

и полностью совпадает с уравнением Виланда (3). Необходимо отметить, что с помощью уравнения (4) можно описывать поверхности ликвидус фаз, которые образуются на базе химических соединений с узкой областью гомогенности и плавятся инконгруэнтно. Величина $T_{пл}$ в уравнении (4) при этом будет являться фиктивной. Расчет $T_{пл, \text{фигт}}$, так же как и параметров межатомного взаимодействия в жидкой фазе можно осуществить, используя метод оптимизации параметров уравнения поверхности ликвидус. Нетрудно показать, что выражение (4) описывает поверхность ликвидус N -компонентного химического соединения и в тех случаях, когда жидкие растворы являются квази- или субрегулярными. В первом случае энергия межатомного взаимодействия α_{ij} , α_{ih} , α_{jh} является функцией только температуры, а во втором — и концентрации жидкого раствора.

Московский институт
стали и сплавов

Поступило
12 III 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. Vialand, Acta Metallurgica, v. 11, 137 (1963). ⁴ Г. М. Кузнецов, М. П. Леонов, ЖФХ, т. 49, 1049 (1975).