

ХИМИЯ

Я. Е. ГЕГУЗИН и Б. Я. ПИНС

РАСЧЕТНЫЕ И ОПЫТНЫЕ ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСИЯ ПРОСТЕЙШИХ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 26 IX 1950)

Положение кривых распада растворов на диаграмме определяется по расчету (1-4): а) температурами (T_A и T_B) и б) теплотами плавления (Q_A и Q_B) чистых компонент, а также в) величиной так называемых энергий смещения в различных фазах (U_0^I — в жидкой, U_0^{II} , U_0^{III} и т. д. в твердых фазах). Сопоставление расчета с экспериментом было пока выполнено (4) лишь для четырех двойных систем, имеющих диаграммы одного типа — с эвтектической точкой при полной нерастворимости в твердых фазах. Ниже приводится сопоставление с 20 опытными диаграммами 3 различных типов.

1. Диаграмма типа „сигара“. Условия образования такой диаграммы, согласно расчету, следующие:

а) Система должна быть двухфазной (оба компонента в твердой фазе должны обладать кристаллической решеткой одного типа, чему соответствует в приближении расчета одинаковый скачок энтропии при плавлении обеих компонент $Q_A/NkT_A = q = Q_B/NkT_B$. Здесь k — постоянная Больцмана, q — скачок энтропии в расчете на 1 частицу).

б) Должны быть выполнены неравенства:

$$\left| \frac{kq(T_B - T_A)}{U_0^I - U_0^{II}} \right| \geq 1, \quad (1)$$

$$2U_0^Ix(1-x) \leq kT, \quad 2U_0^{II}y(1-y) \leq kT, \quad (2)$$

где x и y — концентрации жидкого и твердого растворов.

Последние неравенства можно практически писать в форме (4):

$$U_0^I \leq 2kT, \quad U_0^{II} \leq 2kT, \quad (2a)$$

так как произведения $x(1-x)$ и $y(1-y)$ всегда $\leq 1/4$. Уравнения линий $x = x(T)$ и $y = y(T)$, ограничивающих область расслоения:

$$kT = \frac{U_0^Ix^2 - U_0^{II}y^2 + kqT_A}{q - \ln \frac{1-x}{1-y}} = \frac{U_0^I(1-x)^2 - U_0^{II}(1-y)^2 + kqT_B}{q - \ln \frac{x}{y}} \quad (3)$$

приближенно могут быть представлены (после разложения логарифмов)

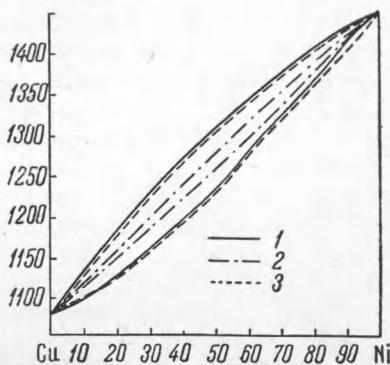


Рис. 1. Cu — Ni. 1 — экспериментальная кривая, 2 — $U_0^I = U_0^{II} = 0$, 3 — $U_0^I = U_0^{II} = 3.1 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.

мов знаменателей в ряды по степеням ξ/η и $\xi/(1-\eta)$, где $\xi = (y-x)/2$ и $\eta = (y+x)/2$, в виде:

$$2\xi = \frac{kq(T_B - T_A) + (1-2\eta)(U_0^I - U_0^{II})}{\frac{kT}{\eta(1-\eta)} - (U_0^I + U_0^{II})}, \quad (4a)$$

$$T = T_A + \eta(T_B - T_A) + \frac{U_0^I - U_0^{II}}{kq} \eta(1-\eta). \quad (4b)$$

При $U_0^I = U_0^{II} = U_0$ они соответствуют „сигаре“, симметричной относительно прямой, соединяющей точки плавления компонент:

$$y - x = 2\xi = \frac{kq(T_B - T_A)}{\frac{kT}{\eta(1-\eta)} - 2U_0};$$

$$T = T_A + \frac{x+y}{2}(T_B - T_A). \quad (5)$$

Расчетная диаграмма для системы медь — никель, вычисленная по уравнению (5), показана на рис. 1.

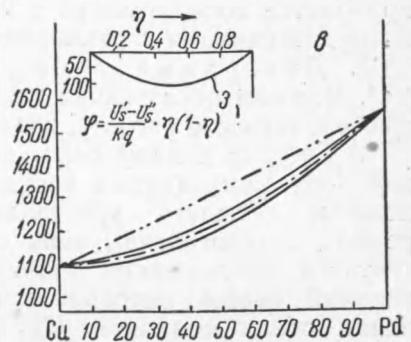
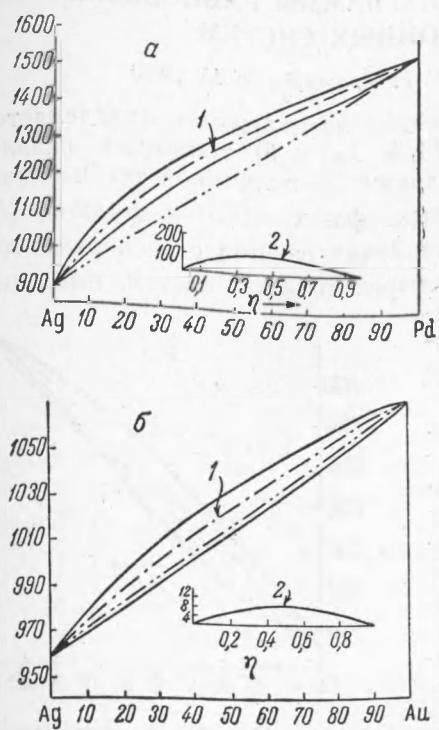


Рис. 2. *а* — Ag—Pd, *б* — Ag—Au, *в* — Cu—Pd. 1 — $T = \varphi(\eta)$, 2 — $\varphi = \frac{U_0^I - U_0^{II}}{kq} \eta(1-\eta)$, 3 — $\varphi = \frac{U_s^I - U_s^{II}}{kq} \eta(1-\eta)$

В системе никель — кольбат экспериментально известно, что ширина области расслоения во всем интервале концентраций практически равна нулю. Если принять $U_0^I = U_0^{II} = 0$, то расчетная ширина области расслоения в этой системе, вычисленная по формуле (5), не превысит $2\xi = 6 \cdot 10^{-5}$, что согласуется с результатами эксперимента.

Упомянутые две диаграммы относятся к симметричным „сигарам“. Когда $U_0^I \neq U_0^{II}$ и выполнены неравенства (4) и (2), область расслоения, согласно формуле (4), должна иметь форму несимметричной, „изогнутой сигары“, причем средняя линия „сигары“, т. е. $T = T(\eta)$, обращена выпуклостью к оси абсцисс при $U_0^I < U_0^{II}$ и вогнутой стороной, если $U_0^I > U_0^{II}$.

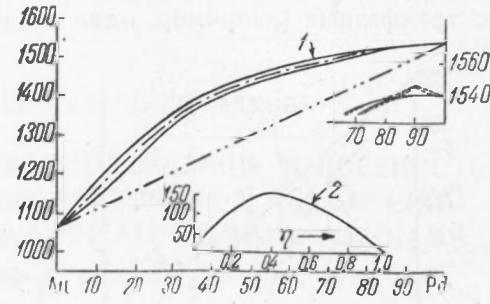
Пользуясь экспериментально установленными диаграммами и построив на них линии $T = T(\eta)$, можно проверить соответствие этих линий формуле (4b), а также определить, по отклонению от линейного хода, величину $\Delta U_0 = U_0^I - U_0^{II}$.

Величины $\Delta U = (U_0^I - U_0^{II}) \cdot 10^{13}$ эрг/част.: для Ag—Pd 0,57; для Ag—Au 0,05 и для Cu—Pd 0,54.

Для всех трех систем критерий (1) выполнен и расчетная кривая $\varphi = \frac{\Delta U}{kq} \eta (1 - \eta)$ хорошо совпадает с экспериментальной, что может рассматриваться как свидетельство независимости разности энергий смешения от концентрации (т.е. достаточности взятого при расчете приближения). На рис. 2 даны диаграммы трех рассмотренных систем.

В литературе опубликованы (5) данные о диаграмме равновесия золото—палладий, где кривые распада растворов также образуют „асимметричную сигару“. Расчет величины ΔU_0 по отклонению кривой $T = T(\eta)$ от прямой дает для этой системы $\Delta U_0 = 0,85 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.; критерий (1),

однако, не выполнен. Имеет место Рис. 3. Au—Pd. 1— $T = \varphi(\eta)$, 2— $\varphi = \frac{kq(T_B - T_A)}{U_0^I - U_0^{II}}$ равенство $\frac{kq(T_B - T_A)}{U_0^I - U_0^{II}} = 0,81$, от-



куда следует, что на диаграмме должна существовать точка равных концентраций (см. ниже) при $y = x = 0,905$. По экспериментальной диаграмме легко установить, что расхождение в данном случае может объясняться неточностью измерений, ибо область расслоения вблизи $x = 1$ очень узка. На рис. 3 сплошной линией показана экспериментальная диаграмма и пунктирной — расчетная. На экспериментальной диаграмме в области концентраций, близких к единице, вообще не дана область расслоения; в интервале концентраций $\sim 15\%$ твердый и жидкий растворы граничат вдоль линии, что, как известно, невозможно.

2. Диаграммы с точкой равных концентраций. Из уравнений (3) следует, что в точке равных концентраций

$$x_0 = y_0 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{kq(T_B - T_A)}{U_0^I - U_0^{II}} \right], \quad T = T_m = T_A - \frac{U_0^I - U_0^{II}}{kq} x_0^2. \quad (6)$$

Таблица 1

Система	T_A	T_B	x_0	T_m расч.	T_m эксп.
Fe—Pd	1801	1827	0,485	1593	1583
Fe—V	1801	1988	0,350	1726	1743
Rb—K	312	338,5	0,340	304,5	305,6
Ni—Pd	1725	1827	0,450	1519	1510
Fe—Cr	1801	2103	0,230	1806	1783
Sb—As	903	1103	0,240	885	878
Au—Cu	1336	1356	0,430	1310	1162
Au—Ni	1336	1725	0,400	1025	1223
Cs—K	299	338,5	0,44	237,4	233
Cs—Rb	299	312	0,42	284,7	278

Критерий образования диаграммы этого типа:

$$\left| \frac{kq(T_B - T_A)}{U_0^I - U_0^{II}} \right| < 1 \quad (7)$$

(наряду с выполнением неравенств (2) или (2a)).

Согласно (6) в точке равных концентраций

$$T_m = T_A - (T_B - T_A) \frac{x_0^2}{1 - 2x_0}. \quad (8)$$

В это соотношение между T_m и x_0 не входят неизвестные энергии смешения, поэтому правильность расчета может быть проверена прежде всего по выполнению соотношения (8).

Данные для 10 двойных систем, образующих диаграммы с точкой равных концентраций, приведены в табл. 1 (T_m расчетные определялись по (8) с помощью экспериментальных значений x_0).

Расчетные и экспериментальные значения T_m хорошо согласуются для всех рассматриваемых систем, кроме двух: золото — медь и золото — никель, где имеет место наибольшее отличие атомных радиусов компонент и, следовательно, максимальна „энергия искажения решетки“ (2). Отклонения от соотношения (8) для системы Au—Cu и Au—Ni качественно согласуются с ожидаемыми при учете указанной энергии искажения.

3. Диаграммы с эвтектической точкой. в общем случае трехфазные (например, одна жидккая и две различные по симмет-

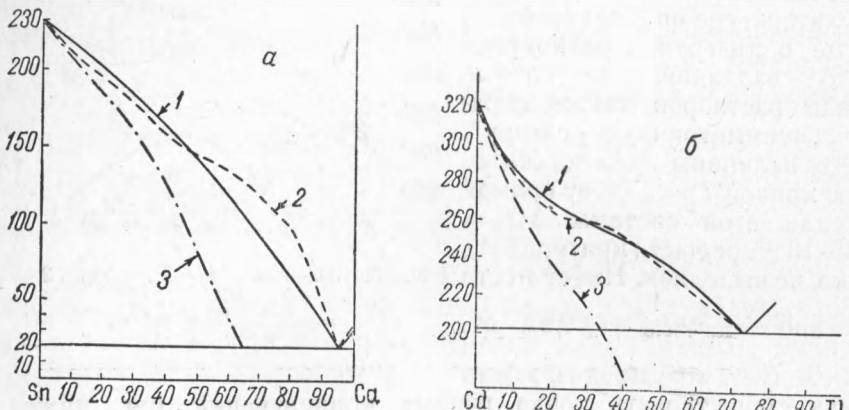


Рис. 4. *а* — Sn—Ga, $U_s = 0,85 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.; *б* — Cd—Tl, $U_0 = 1,28 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.
1 — экспериментальная кривая, 2 — расчетная кривая, 3 — $U_0 = 0$

рии кристаллические фазы) и описываются четырьмя уравнениями ((3), уравнения (17)). При полном отсутствии растворимости в кристаллических фазах линии „ликвидус“ описываются уравнениями

Таблица 2

$$kT = \frac{U_0^1 x^2 + kq_2 T_A}{q_3 - \ln(1-x)} = \frac{U_0^1 (1-x)^2 + kq_2 \tau_B}{q_2 - \ln x} \quad (9)$$

Соответствие уравнений (9) опытным данным нами проверялось для четырех систем *: олово — галлий, алюминий — германий, кадмий — таллий, золото — сурьма (см. рис. 4). В табл. 2 сведены данные об энергиях смешения.

Согласие расчета с экспериментом можно считать удовлетворительным. Табл. 2 показывает, что критерий $U_0^1 \leq 2kT$ выполняется.

Физико-технический институт
Академии наук УССР
Харьков

Поступило
26 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Я. Пинес, ЖТЭФ, 13, 11—12 (1943). ² Б. Я. Пинес, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 16, в. 1 (1943). ³ Б. Я. Пинес, ЖФХ, № 5 (1949). ⁴ В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая, ЖФХ, № 1 (1948). ⁵ М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, М.—Л., 1941.

* При расчете диаграммы кадмий — таллий пренебрегали растворимостью кадмия в таллии; на диаграмме золото — сурьма производили лишь расчет левой ветви „ликвидус“ и положения эвтектической точки.