Доклады Академии Наук СССР
1950. Том LXXV, № 4

ХИМИЯ

Я. Е. ГЕГУЗИН и Б. Я. ПИНЕС

ЭНЕРГИИ СМЕШЕНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

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

1. Энергии смешения представляют константы двойных систем, которые в последнее время приобрели интерес для расчетов явления упорядочения сплавов и особенно для расчетов простейших диаграмм равновесия ([1–4]). Из расчетов простейших диаграмм следует, что энергии смешения могут быть определены по экспериментальным данным и по ходу кривых растворимости на диаграммах равновесия ([4, 5]). Однако найденные таким образом значения энергии смешения могут явиться лишь константами диаграмм, но нет уверенности в том, что они соответствуют и другим свойствам сплава. Представляет интерес определение энергии смешения непосредственно по данным о свойствах сплавов, что позволило бы не только проверить правильность расчетов диаграмм равновесия, но и выяснить обоснованность толкования входящих в эти расчеты констант как действительных энергий смешения, от которых в таком случае должны зависеть такие свойства сплавов как тепловые, а также поверхностное натяжение, „ближний порядок" в жидком состоянии и др. Подсчет показывает, что должна иметь место сравнительно простая зависимость теплот плавления сплавов и дополнительной теплоемкости в области расслоения от энергий смешения в соответствующих фазах, так что нетрудно использовать экспериментальные данные о значениях указанных величин для определения энергий смешения.

В настоящем сообщении приводится краткое изложение результатов определения энергий смешения на основании измерений теплот плавления и теплоемкости в области расслоения у пяти бинарных систем: Pb — Sn, Bi — Cd, Bi — Sb, Bi — Sn и Pb — Bi.

Измерения теплот плавления и теплоемкости в области расслоения выполнялись с помощью высокотемпературного адиабатического калориметра, получившего распространение для исследования аномалий теплоемкости в твердой фазе ([9, 10]). В известные варианты этого калориметра были внесены простые изменения, позволявшие в одном опыте осуществлять последовательное измерение теплоемкости сплава по мере перехода его через область расслоения (от твердого тела к жидкости), а также определять теплоту плавления.

2. Измеренная экспериментально полная теплота плавления сплава $Q_п$ есть сумма двух слагаемых:

$$Q_п = Q_к + Q_н, \tag{1}$$

где $Q_н$ — теплота, затраченная на нагрев сплава в области расслоения, а $Q_к$ — теплота, идущая на изменение фазового состояния сплава (мы будем называть ее „конфигурационной" теплотой плавления).

Для определения энергии смешения необходимо знать $Q_к$ в функции от концентрации сплава $Q_к = Q_к(a)$, т. е. вычесть из экспериментально определяемой теплоты плавления $Q_п$ величину $Q_н$. Мы определяли $Q_н$ по экспериментально найденной зависимости теплоемкости в твердой и жидкой фазах от концентрации с учетом изменения количества и состава фаз, сосуществующих в области расслоения при изменении температуры.

Расчетная зависимость $Q_к = Q_к(a)$ оказывается различной для систем образующих диаграмму равновесия разного типа. В том же приближении, в котором ранее производился расчет диаграмм равновесия, т. е. когда для потенциальной энергии раствора принято выражение

$$E = N\left\{\frac{U_{AA}}{2}(1-a) + \frac{U_{BB}}{2}a + U_0 a(1-a)\right\}, \tag{2}$$

где U_{AA} и U_{BB} — взаимные потенциальные энергии одноименных атомов и $NU_0 = N\left[U_{AB} - \frac{U_{AA}-U_{BB}}{2}\right]$ — энергия смешения, вычисление $Q_к(a)$ приводит к следующим формулам:

а) в случае неограниченной взаимной растворимости компонентов в твердой и жидкой фазах (двухфазная система; диаграммы типа „сигара", с точкой равных концентраций):

$$Q_к(a) = Q_A(1-a) + Q_B a + N(U_0^{I} - U_0^{II})a(1-a); \tag{3}$$

б) при полной взаимной нерастворимости компонентов в твердых фазах и неограниченной растворимости в жидкой (трехфазный случай; диаграмма с эвтектической точкой):

$$Q_к(a) = Q_A(1-a) + Q_B a + NU_0^{I} a(1-a); \tag{4}$$

в) при ограниченной растворимости в одной из твердых фаз, например А (предел растворимости равен y_0), нерастворимости в другой твердой фазе и неограниченной растворимости в жидкой фазе (трехфазный случай; диаграмма с эвтектической точкой) в области концентраций $y_0 < a < 1$:

$$Q_к(a) = Q_A(1-a) + Q_B\frac{a-y_0}{1-y_0} + \widetilde{Q}_B\frac{y_0}{1-y_0}(1-a) + \\ + (1-a)N[aU_0^{I} - y_0 U_0^{II}]. \tag{5}$$

При $a < y_0$ зависимость $Q_к = Q_к(a)$ дается формулой (3).

В формулах (3), (4), (5) Q_A — теплота плавления компонента A; $Q_A = N\frac{U_{AA}^{I} - U_{AA}^{II}}{2}$; Q_B — теплота плавления компонента B; $Q_B = N\frac{U_{BB}^{I} - U_{BB}^{III}}{2}$; $\widetilde{Q}_B$ — фиктивная теплота плавления компонента B, если бы он существовал в решетке типа имеющегося у A; $\widetilde{Q}_B = N\frac{U_{BB}^{I} - U_{BB}^{II}}{2}$; U_0^{I} и U_0^{II} — энергии смешения в жидкой и твердой фазах (в формуле (5) U_0^{II} — энергия смешения в твердой фазе компонента A).

Как указано в ([3]), энергии смешения можно определить и по величине „скачков" теплоемкости, получающихся при переходе сплава (в процессе нагревания) через линии „ликвидус" и „солидус". Эта возможность использовалась в настоящей работе как контрольная. По значениям энергий смешения, найденным из концентрационной за-

висимости теплот плавления, строилась расчетная кривая температурной зависимости теплоемкости и сравнивалась с экспериментальной кривой теплоемкости. В системах Pb — Sn и Bi — Sn наблюдалось хорошее совпадение экспериментальных и построенных указанным способом расчетных кривых теплоемкости сплавов в зависимости от температуры. В системе Bi — Cd наблюдались, наоборот, значительные расхождения.

Упоминаемое несовпадение вызывается, как удалось показать, неравновесным прохождением сплавов системы Bi — Cd через область расслоения. На величинах теплот плавления неравновесное осуществление перехода через область расслоения не сказывается.

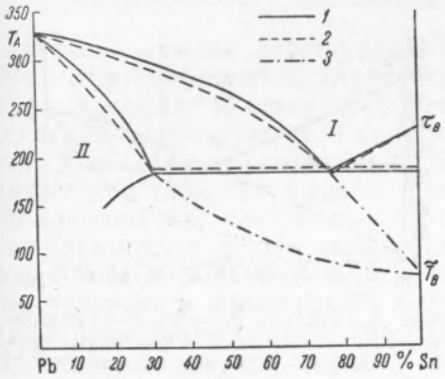

Рис. 1. Система Pb—Sn. *1* — экспериментальные линии, *2* — расчетные линии, *3* — фиктивные линии

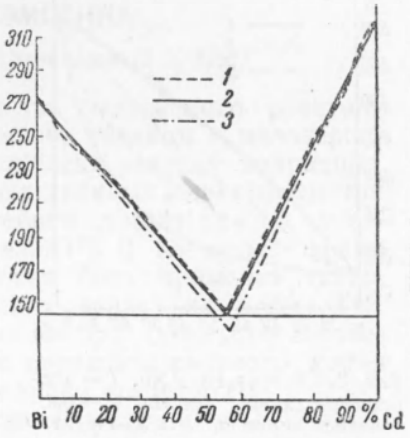

Рис. 2. Система Bi — Cd. *1* — теоретическая кривая, *2* — экспериментальная кривая, *3* — при $U_0 = 0$

3. Приведем здесь данные о константах исследованных систем.

Система Pb — Sn. Значения U_0^{I} и U_0^{II} равны, соответственно, $U_0^{I} = 1\,0 \cdot 10^{-13}$ эрг/частицу; $U_0^{II} - 1{,}3 \cdot 10^{-13}$ эрг/частицу. По этим данным была построена расчетная * диаграмма равновесия системы Pb — Sn, показанная на рис. 1. Она довольно близко совпадает с известной из экспериментов. Пунктиром показаны фиктивные, нереализующиеся линии диаграммы.

Система Bi — Cd. $U_0^{I} = 0{,}15 \cdot 10^{-13}$ эрг/частицу. Экспериментальная и расчетная диаграмма для этой системы показаны на рис 2. Совпадение их полное.

Система Bi — Sb. Энергия смешения определялась в этой системе по теплоте плавления и скачку теплоемкости при переходе через линию „ликвидус" сплава 37% атомных Bi. Переход через линию „ликвидус" осуществляется равновесно; положение этой линии установлено однозначно. Линия „солидус" в последних работах приводится при значительно более высоких температурах чем ранее, что уже объяснялось ([7]) как вызванное замедленной диффузией в твердой фазе этой системы и неравновесным осуществлением перехода (зависимость от скорости нагрева).

Найденные нами значения энергии смешения: $U_0^{I} = +0{,}27 \times \times 10^{-13}$ эрг/частицу; $U_0^{II} = +0{,}56 \cdot 10^{-13}$ эрг/частицу позволили построить равновесную диаграмму (см. рис. 3), на которой линия „ликвидус" совпадает с экспериментальной, а линия „солидус" расположена в области еще более высоких температур, чем это дано в последних работах.

* При расчете применялись формулы, приведенные в ([3]).

Для осуществления равновесного перехода через линию „солидус" в данной системе, видимо, нужны исключительно малые скорости нагревания.

Система Bi — Sn. $U_0^{\mathrm{I}} = +0{,}55 \cdot 10^{-13}$ эрг/частицу, $U_0^{\mathrm{II}} = 2{,}65 \times \times 10^{-13}$ эрг/частицу. Расчетная и экспериментальная диаграммы равновесия (см. рис. 4) близки.

Система Pb — Bi. $U_0^{\mathrm{I}} = -1{,}1 \cdot 10^{-13}$ эрг/частицу, $U_0^{\gamma} = +8 \cdot 10^{-13}$ эрг/частицу. Расчет диаграммы не производился, так как не исследовались сплавы, лежащие в области β-фазы.

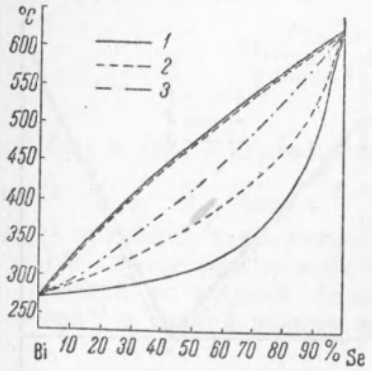

Рис. 3. Система Bi — Sb. *1* — экспериментальная кривая, *2* — расчетная кривая, *3* — $T = \varphi(x)$

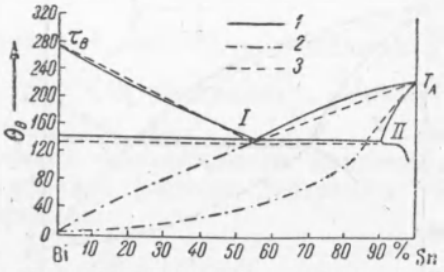

Рис. 4. Система Bi — Sn. *1* — экспериментальные кривые, *2* — фиктивные кривые, *3* — расчетные кривые

Изложенное свидетельствует об удовлетворительном согласии (по крайней мере, в первом приближении) между данными тепловых измерений и результатами определения диаграмм равновесия и подтверждает обоснованность практикуемых приближенных расчетов диаграмм.

Заметим также, что знак и величина энергий смешения в жидкой фазе систем Pb — Sn и Bi — Sn согласуется с опубликованными данными ([6]) о характере „близкоупорядочения" в жидких расплавах этих систем. Толкование данных о близкоупорядочении жидких сплавов Pb — Bi в свете приведенного здесь значения $U_0^{\mathrm{I}} < 0$ нуждается в пересмотре.

В заключение укажем, что с учетом так называемой „корреляции" в твердых растворах применяемые нами приближенные выражения для энергии должны быть заменены более точными ([8]):

$$\frac{\Delta E}{kT} = \frac{U_0}{kT}\, a(1-a) + \left(\frac{U_0}{kT}\right)^2 a^2 (1-a)^2 + \cdots$$

Как видно, использованное приближение должно быть справедливо при $U < \frac{kT}{a(1-a)}$, т. е. во всяком случае, если $U_0 < 4kT$ (максимальное значение произведения $a(1-a)$ составляет 1/4).

Физико-технический институт
Академии наук УССР
Харьков

Поступило
26 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, **13**, в. 11—12 (1943). [2] Б. Я. Пинес, ИСФХА, **16**, в. 1 (1943). [3] Б. Я. Пинес, ЖФХ, № 5 (1949). [4] В. И. Данилов и А. С. Каменецкая, ЖФХ, № 1 (1948). [5] Я. Е. Гегузин и Б. Я. Пинес, ДАН, **75**, № 3 (1950). [6] В. И. Данилов и В. Радченко, ЖЭТФ, **7**, в. 9—10 (1937). [7] Д. А. Петров, ЖФХ, **21**, в. 12 (1947). [8] И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, **9**, 481 (1939). [9] C. Sykes, Proc. Roy. Soc., **149**, 422 (1935). [10] Г. В. Курдюмов, Р. Энтин и П. Грузин, Металлург, № 8 (1940).