

К. Люпис

**ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА
МАТЕРИАЛОВ**

Перевод с английского
А.Ф.Майоровой, О.И.Островского,
Ю.И.Уточкина, Т.В.Пахомовой

Под редакцией
академика Н.А.Ватолина,
докт. техн. наук А.Я.Стомахина.



МОСКВА
• МЕТАЛЛУРГИЯ •
1989

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому изданию	11
Предисловие	12
Принятые обозначения	13
Глава 1. Основы теории закрытых систем	17
1.1. Первый закон термодинамики	17
1.1.1. Формулировка первого закона. 1.1.2. Функции состояния и полные дифференциалы. 1.1.3. Теплоемкость и энтальпия. 1.1.4. Стандартные состояния. 1.1.5. Теплоты реакций. 1.1.6. Теплоты образования	
1.2. Второй закон термодинамики	26
1.2.1. Формулировка второго закона. 1.2.2. Энтропия как мера необратимости и разупорядочения. 1.2.3. Критерии равновесия. 1.2.4. Полезные соотношения. 1.2.5. Идеальные газы. 1.2.6. Связь C_P и C_V	
1.3. Третий закон термодинамики	33
1.3.1. Формулировка третьего закона. 1.3.2. Экспериментальное подтверждение. 1.3.3. Интерпретация. 1.3.4. Следствия. 1.3.5. Оценка теплоемкости и энтропии	
1.4. Устойчивость фаз в однокомпонентных системах	45
1.4.1. Энергия Гиббса. 1.4.2. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона. 1.4.3. Тройные точки. 1.4.4. Критические точки	
1.5. Заключение	52
1.6. Задачи	53
<i>Библиографический список</i>	<i>56</i>
<i>Дополнительный библиографический список</i>	<i>56</i>
Глава 2. Основы теории открытых систем.	57
2.1. Введение химического потенциала.	58
2.2. Экстенсивные свойства	59
2.3. Парциальные мольные свойства	60
2.3.1. Определения и соотношения. 2.3.2. Графическое представление: метод касательных. 2.3.3. Условия постоянного объема. 2.3.4. Независимые переменные	
2.4. Условия равновесия в гетерогенной системе	68
2.4.1. Предварительный пример. 2.4.2. Общий случай	
2.5. Применение условий равновесия при изучении гетерогенных систем	73
2.5.1. Пример. 2.5.2. Построение общей касательной. 2.5.3. Правило фаз	
2.6. Задачи	75
<i>Библиографический список</i>	<i>77</i>
Глава 3. Стабильность	77
3.1. Стабильное и нестабильное равновесия	77
3.2. Общий анализ условий стабильности при бесконечно малых флуктуациях	78
3.3. Критерии стабильности при бесконечно малых флуктуациях состава	79
3.3.1. Первый метод. 3.3.2. Второй метод	
3.4. Спинодаль и критическая точка	84
3.4.1. Случай регулярного раствора. 3.4.2. Общий случай	
3.5. Функция стабильности ψ	90
3.6. Термодинамические расчеты, связанные с зарождением и ростом новой фазы	92
3.6.1. Изменения энергии Гиббса. 3.6.2. Выбор переменной смещения. 3.6.3. Движущие силы	
3.7. Задачи	97

<i>Библиографический список</i>	98
Глава 4. Химические потенциалы, летучести и активности	99
4.1. Химический потенциал чистого компонента	99
4.1.1. Идеальный газ. 4.1.2. Реальные газы; летучести. 4.1.3. Твердые тела и жидкости.	
4.2. Смесь идеальных газов	103
4.2.1. Определение. 4.2.2. Интерпретация. 4.2.3. Летучесть.	
4.3. Летучести в смеси реальных газов	106
4.3.1. Идеальный раствор неидеальных газов	
4.4. Твердые и жидкие растворы; активность	107
4.5. Парциальное давление пара растворенного компонента	109
4.6. Концентрационная зависимость активности при постоянном объеме	109
4.7. Задачи	111
<i>Библиографический список</i>	112
Глава 5. Химические реакции	112
5.1. Случай одной химической реакции	112
5.1.1. Общее представление. 5.1.2. Пример. 5.1.3. Влияние температуры и давления	
5.2. Принцип Ле Шателье – Брауна	117
5.3. Случай одновременно протекающих реакций	120
5.3.1. Общее представление. 5.3.2. Пример: состав газовой фазы печи. 5.3.3. Пример: разложение кремнезема	
5.4. Применение к диаграммам кислородного и серного потенциалов	129
5.5. Применение к некоторым важным металлургическим равновесиям.	133
5.5.1. Реакция Будуара. 5.5.2. Диссоциация CO_2 . 5.5.3. Восстановление оксидов железа	
5.6. Замечания по поводу координат реакций	138
5.6.1. Изменение базиса. 5.6.2. Сопряженные реакции	
5.7. Задачи	142
<i>Библиографический список</i>	145
<i>Дополнительный библиографический список</i>	145
Глава 6. Бинарные растворы	145
6.1. Термодинамические функции смешения	146
6.2. Идеальный раствор	148
6.3. Избыточные свойства	149
6.4. Законы Рауля и Генри	152
6.4.1. Определения. 6.4.2. Закон Рауля как следствие закона Генри. 6.4.3. Законы Генри нулевого и первого порядков	
6.5. Интегрирование уравнения Гиббса – Дюгема	156
6.6. Задачи	158
<i>Библиографический список</i>	159
Глава 7. Термодинамический формализм для бинарных металлических растворов	160
7.1. Разбавленные растворы	160
7.1.1. Аппроксимация ряда полиномом. 7.1.2. Применение к $\ln \gamma_2$; параметры энергии Гиббса. 7.1.3. Энтальпийные и энтропийные параметры взаимодействия. 7.1.4. Применение уравнения Гиббса – Дюгема	
7.2. Использование полиномов для выражения концентрационной зависимости	166
7.3. Координаты состава и стандартные состояния при измерении активности	168
7.3.1. Изменение состояния сравнения. 7.3.2. Координаты состава. 7.3.3. Стандартное состояние по Раулю, состав в мольных долях. 7.3.4. Стандартное состояние по Генри, состав в мольных долях. 7.3.5. Стандартное состояние по Генри, состав в процентах по массе	

7.4. Параметры взаимодействия при выражении состава в процентах по массе.	173
7.4.1. Параметры энергии Гиббса. 7.4.2. Энтальпийные и энтропийные параметры	
7.5. Применение к химическим реакциям.	176
7.5.1. Обозначения. 7.5.2. Растворимость газов. 7.5.3. Стандартные состояния по Генри и расчет ΔG°	
7.6. Задачи	180
<i>Библиографический список.</i>	182
Глава 8. Двойные фазовые диаграммы.	182
8.1. Общая характеристика.	182
8.2. Идеальные и близкие к идеальным системы.	186
8.3. Минимум и максимум	189
8.4. Эвтектические точки	192
8.5. Перитектические точки	196
8.6. Сопоставление фазовых диаграмм разных типов.	199
8.7. Сложные фазовые диаграммы	200
8.8. Расчет фазовых диаграмм	201
8.8.1. Численные методы расчета фазовых границ. 8.8.2. Наклон и кривизна фазовых границ. 8.8.3. Расчет границ вблизи некоторых инвариантных точек. 8.8.4. Пример применения численных методов. 8.8.5. Расчет термодинамических параметров фазы	
8.9. Задачи	212
<i>Библиографический список.</i>	214
<i>Дополнительный библиографический список.</i>	214
Глава 9. Аналитические выражения для термодинамических функций разбавленных многокомпонентных металлических растворов	215
9.1. Законы Рауля и Генри для многокомпонентных растворов	215
9.2. Разбавленные тройные растворы.	217
9.2.1. Аппроксимация ряда полиномом. 9.2.2. Применение к $\ln \gamma_2$; параметры энергии Гиббса. 9.2.3. Энтальпийные и энтропийные параметры. 9.2.4. Качественная атомистическая интерпретация параметров взаимодействия. 9.2.5. Соотношения между параметрами взаимодействия. 9.2.6. Примеры использования модели	
9.3. Разбавленные многокомпонентные растворы.	231
9.3.1. Параметры энергии Гиббса второго порядка. 9.3.2. Соотношения между параметрами взаимодействия	
9.4. Параметры взаимодействия при выражении концентрации в процентах по массе	235
9.5. Применение к реакциям раскисления.	237
9.6. Задачи	239
<i>Библиографический список.</i>	242
Глава 10. Многокомпонентные растворы и фазовые диаграммы	242
10.1. Общая характеристика тройных фазовых диаграмм	243
10.1.1. Графическое представление. 10.1.2. Примеры тройных фазовых диаграмм. 10.1.3. Правило рычага. 10.1.4. Четырехфазное равновесие.	
10.2. Замечания по графическому представлению многокомпонентных фазовых диаграмм.	250
10.3. Представление и расчет энергии Гиббса	251
10.3.1. Аналитическое выражение интегральной энергии Гиббса.	
10.3.2. Аналитическое представление активностей. 10.3.3. Графическое интегрирование уравнения Гиббса – Дюгема	
10.4. Расчет многокомпонентных фазовых диаграмм	260
10.4.1. Определение условий равновесия между двумя фазами посредством минимизации энергии Гиббса. 10.4.2. Ступенчатый расчет изо-	

термического сечения. 10.4.3. Наклоны фазовых границ при бесконечном разбавлении компонента. 10.4.4. Заключение	
10.5. Задачи.	267
<i>Библиографический список.</i>	268
<i>Дополнительный библиографический список.</i>	269
Глава 11. Стабильность многокомпонентных растворов и влияние третьего компонента на некоторые инвариантные точки двойных систем.	269
11.1. Условия стабильности для многокомпонентного раствора	270
11.1.1. Вывод условия стабильности. 11.1.2. Существование наиболее строгого условия.	
11.2. Функция стабильности ψ многокомпонентных растворов	277
11.2.1. Определение ψ -функции. 11.2.2. Применения ψ -функции	
11.3. Критические линии и поверхности	281
11.3.1. Аналитический вывод. 11.3.2. Влияние малых добавок третьего компонента на критическую точку двойной системы.	
11.4. Влияние малых добавок третьего компонента на эвтектическую и перитектическую температуры двойных систем	287
11.4.1. Аналитический вывод зависимости изменения температуры эвтектики от концентрации третьего компонента. 11.4.2. Другие выражения и выводы. 11.4.3. Примеры. 11.4.4. Заключение	
11.5. Задачи.	299
<i>Библиографический список.</i>	300
Глава 12. Термодинамические функции соединений	301
12.1. Стехиометрические и нестехиометрические соединения	301
12.2. Химический потенциал соединения	304
12.2.1. Двойные системы. 12.2.2. Многокомпонентные системы.	
12.3. Активность соединения	310
12.3.1. Стандартные состояния. 12.3.2. Концентрационная зависимость	
12.4. Приложения	314
12.5. Заключение	315
12.6. Задачи.	315
<i>Библиографический список.</i>	315
Глава 13. Поверхности и поверхностное натяжение	316
13.1. Основные уравнения.	316
13.1.1. Температура и химические потенциалы на поверхности раздела фаз. 13.1.2. Модельная система. 13.1.3. Поверхностное натяжение. 13.1.4. Условия равновесия для давлений.	
13.2. Механическая эквивалентность модельной системы	322
13.2.1. Общее рассмотрение и определение поверхностного натяжения. 13.2.2. Случай цилиндрической поверхности постоянной кривизны.	
13.3. Уравнение адсорбции Гиббса.	329
13.4. Поверхностное натяжение и термодинамический потенциал Ω	330
13.4.1. Термодинамические уравнения. 13.4.2. Поверхности твердых тел	
13.5. Вариантность двухфазной системы и влияние кривизны поверхности раздела	331
13.5.1. Число степеней свободы в двухфазной системе. 13.5.2. Влияние кривизны поверхности раздела на давление пара чистых веществ. 13.5.3. Влияние кривизны поверхности раздела на точку кипения чистых веществ. 13.5.4. Влияние кривизны межфазной поверхности на растворимость чистых веществ. 13.5.5. Влияние кривизны поверхности раздела на химический потенциал растворенного вещества. 13.5.6. Дополнения.	
13.6. Равновесная форма кристалла	337
13.6.1. Геометрическое описание кристалла. 13.6.2. Соотношение Вульфа. 13.6.3. Диаграммы Вульфа.	

13.7. Уравнение Лапласа для кристалла.	341
13.8. Равновесие на линии контакта трех фаз	342
13.8.1. Условие равновесия. 13.8.2. Краевой угол. 13.8.3. Распреде-	
ление фаз в поликристалле. 13.8.4. Компонент скручивания на границах	
зерен	
13.9. Характерные величины межфазного натяжения	348
13.10. Заключение.	351
13.11. Задачи.	352
<i>Библиографический список.</i>	353
<i>Дополнительный библиографический список</i>	354
Глава 14. Адсорбция	355
14.1. Поверхностные избыточные характеристики и положение поверх-	
ности раздела	355
14.2. Относительная адсорбция.	357
14.2.1. Определение. 14.2.2. Упрощенная форма	
14.3. Относительные функции и уравнение адсорбции Гиббса	359
14.4. Приведенная адсорбция	360
14.5. Альтернативное термодинамическое рассмотрение плоской межфаз-	
ной поверхности	361
14.5.1. Инвариантность по отношению к границам поверхностного слоя.	
14.5.2. Выбор двух зависимых переменных: X и Y	
14.6. Модель совершенного раствора для межфазной поверхности.	365
14.6.1. Определение. 14.6.2. Следствия	
14.7. Смеси двух металлов	367
14.8. Поверхностно-активные вещества	369
14.8.1. Разбавленные растворы. 14.8.2. Состояние насыщения. 14.8.3. Мо-	
дели адсорбции. 14.8.4. Дополнения	
14.9. Расчет адсорбции по данным о поверхностном натяжении в тройных	
системах	377
14.9.1. Прямой метод. 14.9.2. Метод Валена, Кауфмана и Гуменика.	
14.9.3. Графико-аналитический метод. 14.9.4. Аналитический метод.	
14.10. Адсорбция в многокомпонентных растворах	383
14.10.1. Адсорбционный параметр взаимодействия $\xi_i^{(j)}$. 14.10.2. При-	
меры	
14.11. Теплоты адсорбции и влияние температуры на поверхностное натя-	
жение	386
14.11.1. Стандартное состояние и стандартные теплоты адсорбции.	
14.11.2. Изостерическая теплота адсорбции. 14.11.3. Физическая и хи-	
мическая адсорбции. 14.11.4. Влияние температуры на поверхностную	
активность.	
14.12. Заключение.	391
14.13. Задачи.	393
<i>Библиографический список.</i>	395
Глава 15. Статистические модели металлических растворов замещения . . .	396
15.1. Введение	396
15.2. Идеальный раствор.	398
15.3. Регулярный раствор	399
15.4. Квазихимическое приближение	404
15.4.1. Допущения модели. 15.4.2. Вывод основных уравнений. 15.4.3.	
Проверка модели и обсуждение	
15.5. Модель центральных атомов	409
15.5.1. Общая характеристика модели. 15.5.2. Возможные выражения	
для индивидуальной функции распределения q . 15.5.3. Вероятности,	
связанные с разными конфигурациями, и термодинамические функ-	
ции. 15.5.4. Квазирегулярный раствор. 15.5.5. Корреляция между из-	
быточными энтальпией и энтропией. 15.5.6. Допущения и обсуждение	

15.6. Многокомпонентные растворы	425
15.6.1. Регулярные и квазирегулярные растворы. 15.6.2. Квазихимическое приближение	
15.7. Заключение	429
15.8. Задачи.	430
<i>Библиографический список.</i>	430
Глава 16. Статистические модели металлических растворов внедрения.	431
16.1. Введение	431
16.2. Идеальный раствор внедрения	432
16.3. Модель центральных атомов для бинарного раствора внедрения.	434
16.3.1 Построение модели. 16.3.2. Линейное изменение потенциальной энергии центрального атома. 16.3.3. Применение к системе железо–углерод. 16.3.4. Сравнение с другими моделями.	
16.4. Модель центральных атомов для многокомпонентного раствора внедрения	443
16.4.1. Предварительные определения и параметры. 16.4.2. Тройной раствор двух компонентов замещения и компонента внедрения. 16.4.3. Тройной раствор с двумя компонентами внедрения. 16.4.4. Четверной раствор с двумя компонентами замещения и двумя внедрения. 16.4.5. Четверной раствор с тремя компонентами замещения и одним внедрения. 16.4.6. Многокомпонентные растворы.	
16.5. Заключение	453
16.6. Задачи.	454
<i>Библиографический список.</i>	455
<i>Приложения</i>	457
<i>Приложение 1.</i> Стандартные энтальпии и энергии Гиббса, 4,184 кДж/моль образования некоторых соединений при 298 К	457
<i>Приложение 2.</i> Таблицы JANAF для CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O, N ₂ , O ₂	460
<i>Приложение 3.</i> Параметры взаимодействия для жидкого железа при 1600°С.	468
<i>Решения задач</i>	479

Найти параметр взаимодействия e_S^S и ΔG^0 реакции $0,5 S_2 (г) = \underline{S} (\%)$, если

$$H_2 (г) + \frac{1}{2} S_2 (г) = H_2 S (г), \quad \Delta G^0 = -90080 + 49,08 T \text{ Дж};$$

$$\frac{1}{2} H_2 (г) + \frac{1}{2} S_2 (г) = HS (г), \quad \Delta G^0 = 77650 - 15,35 T \text{ Дж}.$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. E. A. Guggenheim, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **148**, 304 (1935).
2. G. Borelius, *Ann. Physik* **24**, 489 (1935).
3. P. Franklin, *Methods of Advanced Calculus*. McGraw-Hill, New York, 1944.
4. C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1962.
5. *The Chipman Conference* (J. F. Elliott and T. R. Meadowcroft, eds.). MIT Press, 1965, pp. xvii–xxi.
6. C. H. P. Lupis and J. F. Elliott, *Acta Met.* **14**, 529–538 (1966).
7. H. K. Hardy, *Acta Met.* **1**, 202–209 (1953).
8. C. H. P. Lupis and J. F. Elliott, *Acta Met.* **15**, 265–276 (1967).
9. L. S. Darken, *Trans. Met. Soc. AIME* **239**, 80–89 (1967).
10. R. O. Williams, *Trans. Met. Soc. AIME* **245**, 2565–2570 (1969).
11. C. W. Bale and A. D. Pelton, *Met. Trans.* **5**, 2323–2337 (1974).
12. C. H. P. Lupis and J. F. Elliott, *Trans. Met. Soc. AIME* **233**, 257–258 (1965).
13. C. H. P. Lupis and J. F. Elliott, *Trans. Met. Soc. AIME* **233**, 829–830 (1965).
14. J. F. Elliott, M. Gleiser, and V. Ramakrishna, *Thermochemistry for Steelmaking*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1963, Vol. 2, p. 514.
15. J. Humbert and J. F. Elliott, *Trans. Met. Soc. AIME* **218**, 1076 (1960).

Глава 8. ДВОЙНЫЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

8.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В 2.4.5 установлено, что количество степеней свободы системы в условиях равновесия можно рассчитать по формуле

$$\vartheta = m + 2 - \varphi. \quad (8.1)$$

В бинарной системе ($m = 2$) имеется не более четырех сосуществующих фаз ($\varphi = 4$). Однако при фиксированном давлении (например, 1 атм) может быть только три сосуществующих фазы, как и при фиксированной температуре. При фиксированном давлении равновесие двух фаз соответствует моновариантной системе ($\vartheta = 1$), а случай однофазного состояния – бивариантной системе ($\vartheta = 2$).

В гл. 1 мы нашли из второго закона термодинамики, что система находится в равновесии при данных температуре и давлении, когда ее энергия Гиббса минимальна. Для бинарной системы, содержащей две фазы (α и β), этот критерий равновесия был выражен во второй главе через химические потенциалы; условия равновесия при этом имеют вид:

$$\mu_1^\alpha (X_2^\alpha, T, P) = \mu_1^\beta (X_2^\beta, T, P), \quad (8.2)$$

$$\mu_2^\alpha(X_2^\alpha, T, P) = \mu_2^\beta(X_2^\beta, T, P). \quad (8.3)$$

При данных температуре и давлении эти два уравнения можно решить относительно составов X_2^α и X_2^β . Если давление остается постоянным, а температура изменяется, то график зависимости T от X_2 дает две линии (X_2^α и X_2^β как функции T), которые изображают границы составов фаз. Отметим, что если давление не изменяется в широком интервале (например, до нескольких сотен гигапаскалей), его влиянием на термодинамические свойства конденсированных систем обычно можно пренебречь. Поэтому ради простоты и удобства в этой главе мы будем считать давление постоянным и равным 1 атм. В тех случаях, когда это допущение неприемлемо, в расчеты можно легко внести необходимые изменения (например, стандартные состояния следует тогда заменить на состояния сравнения; см. гл. 4).

Решение системы уравнений (8.2) и (8.3) можно выполнить графически построением общей касательной, описанной в 2.4.4 (рис. 8.1, а). Кроме того, здесь применимо "правило рычага", рассмотренное в 3.3.1. Пусть X_2 представляет собой общую концентрацию компонента 2 в гетерогенной системе, x — относительную долю (в молях) фазы α в смеси (рис. 8.1, б), а G , G^α и G^β — мольные энергии Гиббса системы и фаз α и β соответственно. Тогда¹

$$X_2 = xX_2^\alpha + (1 - x)X_2^\beta, \quad (8.4)$$

$$G = xG^\alpha + (1 - x)G^\beta. \quad (8.5)$$

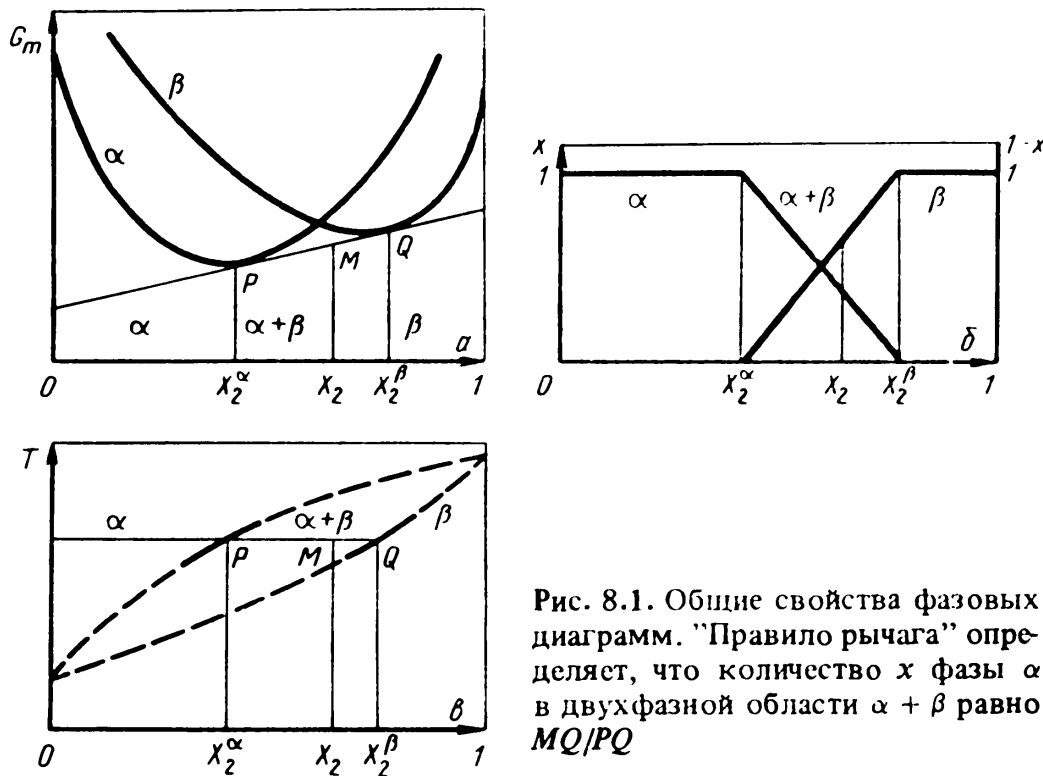


Рис. 8.1. Общие свойства фазовых диаграмм. "Правило рычага" определяет, что количество x фазы α в двухфазной области $\alpha + \beta$ равно MQ/PQ

¹ Через числа молей уравнения (8.4) и (8.5) можно выразить следующим образом:

$$X_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{n_2^\alpha}{n} + \frac{n_2^\beta}{n} = \frac{n_2^\alpha}{n^\alpha} \frac{n^\alpha}{n} + \frac{n_2^\beta}{n^\beta} \frac{n^\beta}{n} = X_2^\alpha x + X_2^\beta (1 - x)$$

$$nG = n^\alpha G^\alpha + n^\beta G^\beta \quad \text{или} \quad G = xG^\alpha + (1 - x)G^\beta.$$

С учетом рис. 8.1 уравнение (8.4) приводит к следующим выражениям:

$$x = \frac{MQ}{PQ} = \frac{X_2^\beta - X_2}{X_2^\beta - X_2^\alpha}, \quad 1 - x = \frac{PM}{PQ} = \frac{X_2 - X_2^\alpha}{X_2^\beta - X_2^\alpha}. \quad (8.6)$$

Следовательно:

1. При общей концентрации X_2 компонента 2 в системе между 0 и X_2^α присутствует только одна фаза α , и энергия Гиббса системы идентична энергии фазы α при концентрации X_2 .

2. Для значений X_2 в интервале от X_2^α до X_2^β система состоит из двух фаз α и β фиксированных составов X_2^α и X_2^β , и доля каждого из них определяется правилом рычага. Энергия Гиббса системы представлена на рис. 8.1, а прямой PQ .

3. Для значений X_2 в интервале от X_2^β до 1 присутствует только фаза β , а энергия Гиббса системы является энергией фазы β при концентрации X_2 .

Когда давление фиксировано, а температура изменяется, на диаграмме, связывающей температуру и состав, концентрации X_2^α и X_2^β определяют одно- и двух-фазные области (рис. 8.1, в). Диаграммы такого типа называются фазовыми.

Если в бинарной системе 1–2, наблюдаются три фазы: α , β и γ при данных давлении и температуре, их кривые энергии Гиббса могут располагаться как показано на рис. 8.2, а, где кривая энергии Гиббса β не пересекает общую касательную к кривым α и γ . В этом случае для любой общей концентрации X_2 в интервале между X_2^α и X_2^γ энергии Гиббса смеси фаз α и γ (представленная точкой M) ниже, чем энергии смеси α и β или β и γ (представленных точками M' и M'').

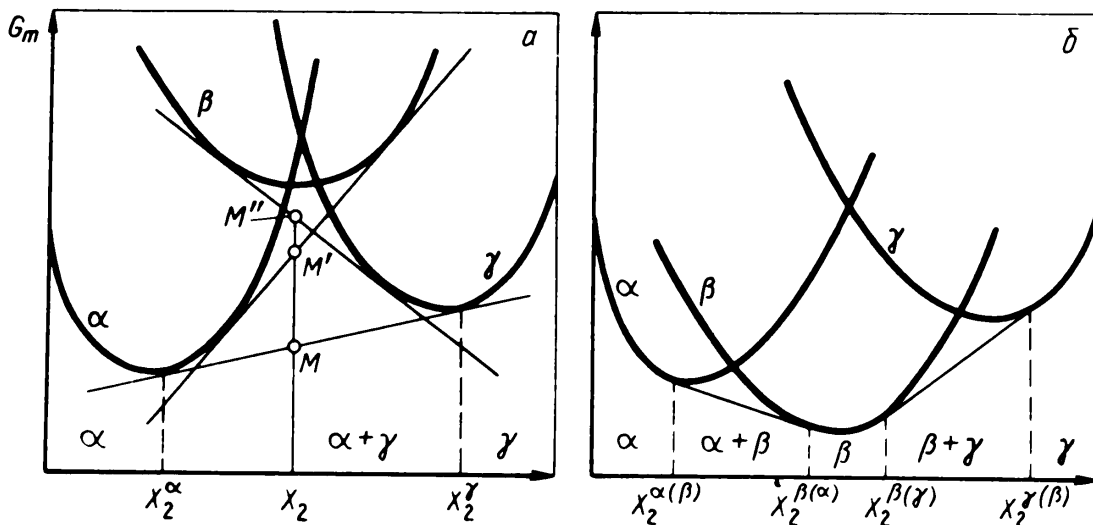


Рис. 8.2. Метастабильная (а) и стабильная (б) фаза β

Поэтому в условиях равновесия фаза β должна быть нестабильной. Отметим, однако, что в определенных случаях (например, при больших энергиях активации фазы γ) фаза β может присутствовать как метастабильная; система при этом находится в стабильном равновесии по отношению к малым флуктуациям состава, но нестабильна по отношению к большим флуктуациям состава (см. гл. 3).

В случае, показанном на рис. 2, б, где кривая энергии Гиббса фазы β пересекает общую касательную к кривым фаз α и γ , области равновесия (наиболее стабильные) определяются двумя общими касательными к кривым α и β , β и γ соответственно: двухфазные области $\alpha + \beta$ и $\beta + \gamma$ разделены однофазной областью β .

Приведенные построения справедливы для систем с любым числом фаз (рис.

8.3). Заметим, что энергия Гиббса системы в ее наиболее стабильном равновесном состоянии может быть представлена струной, туго натянутой вокруг участков кривых энергий Гиббса и заканчивающейся в точках *A* и *B*, соответствующих чистым компонентам и 1 и 2 в состояниях, где энергии Гиббса минимальны.

Положения кривых, определяющих характеристики фазовых диаграмм, относительно, поэтому очевидно, что простой перенос всех кривых параллельно оси

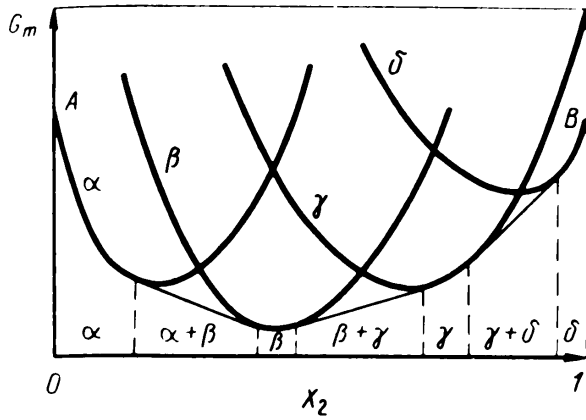


рис. 8.3. Энергию Гиббса системы в ее наиболее стабильном равновесии можно представить струной, туго натянутой вокруг кривых энергии Гиббса и закрепленной в точках *A* и *B*

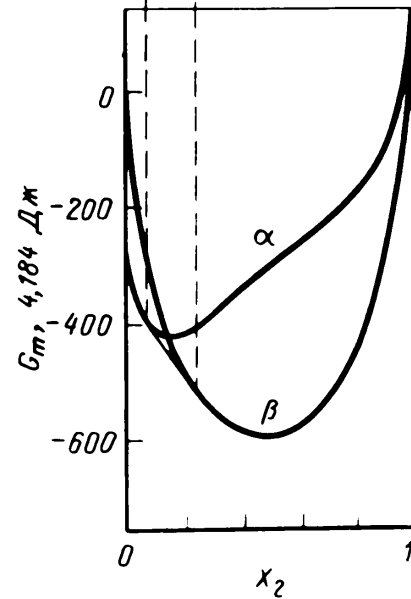
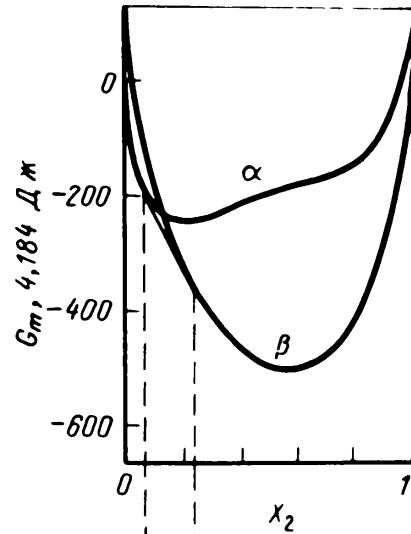


Рис. 8.4. Составы, отвечающие точкам, имеющим общую касательную, не зависят от изменения абсолютных величин $\mu_1^{\circ(\alpha)}$ (или $\mu_1^{\circ(\beta)}$)

энергии Гиббса не изменит эти характеристики. Но, как было показано в гл. 1, абсолютные значения энергии Гиббса каждого элемента являются условными.

Например, при изменении величины химического потенциала $\mu_1^{\circ\alpha}$ чистого компонента 1, со структурой α на величину $\Delta\mu_1^{\circ}$, характеристики фазовой диаграммы системы 1–2 не изменятся. Добавим, что изменение $\Delta\mu_1^{\circ}$ должно привести к изменению энергии Гиббса компонента 1 в других структурах таким образом, что разность $\mu_1^{\circ(\alpha)} - \mu_1^{\circ(\beta)}$, определяющая относительную стабильность фаз α и β , останется неизменной. Вид кривых диаграммы энергии Гиббса (рис. 8.4) зависит от изменения $\Delta\mu_1^{\circ}$ (его нельзя получить простым переносом кривых энергии Гиббса), но точки с общей касательной и, следовательно, фазовая диаграмма остаются неизменными, так как в расчете равновесных точек [например, уравнение (8.2)] участвует разность $\mu_1^{\alpha} - \mu_1^{\beta}$, а $(\mu_1^{\alpha} + \delta\mu_1^{\circ}) - (\mu_1^{\beta} + \delta\mu_1^{\circ}) = \mu_1^{\alpha} - \mu_1^{\beta}$.

8.2. ИДЕАЛЬНЫЕ И БЛИЗКИЕ К ИДЕАЛЬНЫМ СИСТЕМЫ

Рассмотрим бинарную систему 1–2, в которой как жидкие, так и твердые растворы идеальны. (Приведенное описание равновесия в системе твердое тело – жидкость справедливо для равновесий любых других двух фаз: жидкость – газ или двух твердых фаз). Относительные положения кривых, их энергии Гиббса¹ представлены в серии диаграмм на рис. 8.5. При высоких температурах (например, T_x) энергия Гиббса жидкой фазы ниже, чем твердой во всех составах. При охлаждении кривые энергии Гиббса как жидкой, так и твердой фазы смещаются вверх, но кривая жидкой фазы смещается вверх более быстро, так как энтропия ее обычно выше, чем твердой фазы.

Отметим, что расстояния между точками пересечения кривых энергий Гиббса с ординатами равны

$$\Delta\mu_i^{\circ(\text{ТВ} \rightarrow \text{Ж})} = \mu_i^{\circ(\text{Ж})} - \mu_i^{\circ(\text{ТВ})} = \Delta G_{\text{пл}, i}^{\circ} = \Delta H_{\text{пл}, i}^{\circ} - T\Delta S_{\text{пл}, i}^{\circ}, \quad (8.7)$$

где $i = 1$ или 2 , и, если $C_{p, i}^{\circ(\text{Ж})} = C_{p, i}^{\circ(\text{ТВ})}$, то

$$\Delta\mu_i^{\circ(\text{ТВ} \rightarrow \text{Ж})} \cong \Delta S_{\text{пл}, i}^{\circ} (T_{\text{пл}, i} - T), \quad (8.8)$$

так как при $T = T_{\text{пл}, i}$, $\Delta G_{\text{пл}, i}^{\circ} = 0$ и $\Delta H_{\text{пл}, i}^{\circ} = T_{\text{пл}, i} \Delta S_{\text{пл}, i}^{\circ}$. Обычно энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ имеет очень близкое значение для компонентов одной природы (например, для многих металлов она близка к 9,2 Дж/К) и только компоненты, близкие по природе, могут образовывать идеальные или близкие к идеальным растворы. Так, если представить, что компонент 2 имеет более высокую температуру плавления ($T_{\text{пл}, 2} > T_{\text{пл}, 1}$), то

$$\Delta\mu_2^{\circ(\text{ТВ} \rightarrow \text{Ж})} > \Delta\mu_1^{\circ(\text{ТВ} \rightarrow \text{Ж})}. \quad (8.9)$$

При всех температурах эти две линии энергии Гиббса имеют одинаковую кривизну (так как обе они представляют идеальные растворы), но они слегка наклонены по отношению одна к другой в связи с неодинаковыми расстояниями между точками пересечения их с вертикальными осями [уравнение (8.9)].

При охлаждении от T_a кривые сначала встречаются, когда температура достигает $T_{\text{пл}, 2}$ в точке, представляющей чистый компонент 2. Однако, все другие сплавы остаются жидкими из-за наклона кривой энергии Гиббса жидкой фазы по отношению к наклону кривой твердой фазы. Ниже $T_{\text{пл}, 2}$ кривые пересекаются (только в одной точке из-за одинаковой кривизны и разных наклонов). Построение общей касательной показывает, что для X_2 между 0 и $X_2^{\text{Ж}}$ все сплавы жидкие, для X_2 между $X_2^{\text{ТВ}}$ и 1 все сплавы твердые, а для X_2 между $X_2^{\text{Ж}}$ и $X_2^{\text{ТВ}}$ обе фазы сосуществуют с жидкими и твердыми растворами, отвечающими составам $X_2^{\text{Ж}}$ и $X_2^{\text{ТВ}}$. При дальнейшем охлаждении точка пересечения (как и составы $X_2^{\text{Ж}}$, $X_2^{\text{ТВ}}$) движется влево (растворы обогащаются компонентом 1), пока температура не достигнет $T_{\text{пл}, 1}$, где обе кривые встречаются в точке замерзания чистого компонента 1, и все сплавы являются твердыми. При более низких температурах устойчивы только гомогенные твердые растворы.

Эти результаты могут быть сведены в фазовую диаграмму (рис. 8.5, е). Три

¹ Величины энергии Гиббса приведены по отношению к линии $x_1\mu_1^{\circ(\text{Ж})} + x_2\mu_2^{\circ(\text{Ж})}$. (Это эквивалентно допущению $\mu_1^{\circ(\text{Ж})} = 0$ и $\mu_2^{\circ(\text{Ж})} = 0$, которое не влияет на расчет фазовых диаграмм). При охлаждении от T_a кривая энергии Гиббса твердого вещества движется вниз мимо кривой энергии Гиббса жидкости (при переходе от графика б к графику в масштаб оси ординат изменен вдвое).

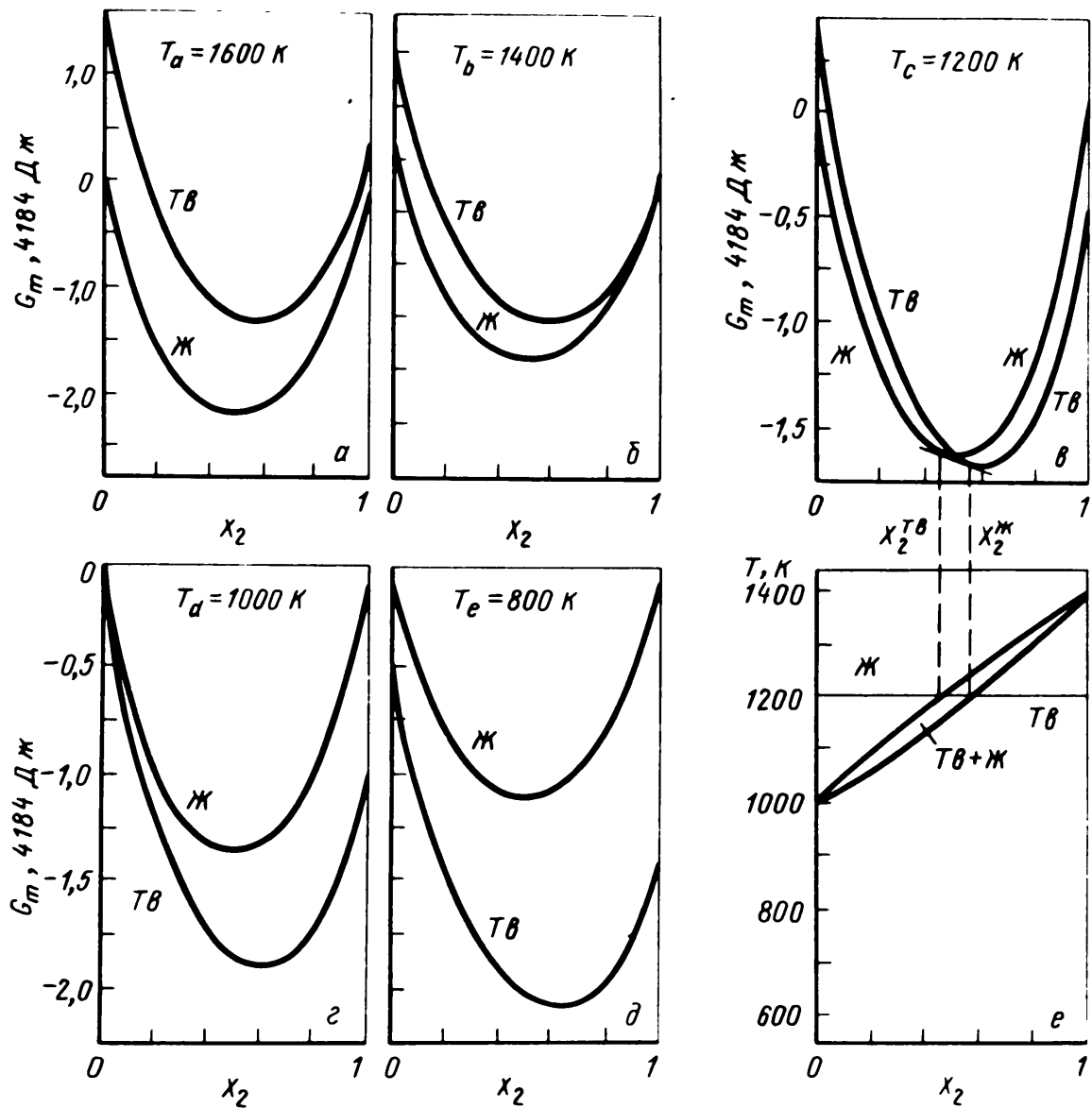


Рис. 8.5. Идеальная система. Кривые энергии Гиббса (а–д) и фазовая диаграмма (е) рассчитаны по следующим данным:

$$T_{пл,1} = 1000 \text{ К}, H_{пл,1}^{\circ} = 9620 \text{ Дж/моль}, C_{p,1}^{\text{ж}} = C_{p,1}^{\text{тв}};$$

$$T_{пл,2} = 1400 \text{ К}, H_{пл,2}^{\circ} = 13500 \text{ Дж/моль}, C_{p,2}^{\text{ж}} = C_{p,2}^{\text{тв}}$$

области: жидкость, жидкость + твердая фаза и твердая фаза разделены двумя границами, известными как ликвидус и солидус. Диаграмма имеет форму одной линзы, которая характерна для идеальных или почти идеальных систем.

Линии ликвидус и солидус могут быть описаны аналитически. Согласно (8.2) запишем¹:

$$\ln(a_1^{\text{ж}}/a_1^{\text{тв}}) = -\Delta\mu_1^{\circ(\text{тв} \rightarrow \text{ж})}/(RT) \quad (8.10)$$

¹ Напомним, что давление принято постоянным равным 1 атм. Если бы это было не так, то стандартные состояния следовало бы заменить на состояния сравнения в уравнениях этой главы: например, в (8.10) вместо $\Delta\mu_1^{\circ(\text{тв} \rightarrow \text{ж})}$ следовало бы записать $\Delta\mu_1^{*(\text{тв} \rightarrow \text{ж})}$.

и, допустив, что

$$C_{p,1}^{(ж)} = C_{p,1}^{(ТВ)}, \quad (8.11)$$

получим

$$\ln(a_1^{(ж)}/a_1^{(ТВ)}) = -(\Delta H_{пл,1}^0/R)(T^{-1} - T_{пл,1}^{-1}). \quad (8.12)$$

Поскольку растворы идеальны, активности можно заменить мольными долями. Согласно (8.12)

$$X_1^{ж} = X_1^{ТВ} \exp[-(\Delta H_{пл,1}^0/R)(T^{-1} - T_{пл,1}^{-1})], \quad (8.13)$$

а из (8.3) следует

$$X_2^{ж} = X_2^{ТВ} \exp[-(\Delta H_{пл,2}^0/R)(T^{-1} - T_{пл,2}^{-1})]. \quad (8.14)$$

Сочетание (8.13) и (8.14) приводит к уравнениям линии солидус

$$X_1^{ТВ} \exp\left[-\frac{\Delta H_{пл,1}^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл,1}}\right)\right] + X_2^{ТВ} \exp\left[-\frac{\Delta H_{пл,2}^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл,2}}\right)\right] = 1 \quad (8.15)$$

и линии ликвидус

$$X_1^{ж} \exp\left[\frac{\Delta H_{пл,1}^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл,1}}\right)\right] + X_2^{ж} \exp\left[\frac{\Delta H_{пл,2}^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл,2}}\right)\right] = 1. \quad (8.16)$$

Системы, которые не являются идеальными, но и не сильно отличаются от идеальных, качественно подобны.

Интересно оценить интервал между линиями ликвидус и солидус в идеальной системе. Сравнивая этот интервал с измеренным, для данной системы можно быстро установить, насколько система отличается от идеальной.

Условимся характеризовать величину этого интервала отрезком $X_2^{ТВ} - X_2^{ж}$ при температуре $T_0 = 0,5(T_{пл,1} + T_{пл,2})$. Если допустить, что $\Delta S_{пл,1}^0 = \Delta S_{пл,2}^0 = \Delta S_{пл}^0$ легко убедиться, что

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H_{пл,2}^0}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{пл,2}}\right) &\cong -\frac{\Delta H_{пл,1}^0}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{пл,1}}\right) \cong \\ &\cong \frac{\Delta S_{пл}^0}{R}\left(\frac{T_{пл,2} - T_{пл,1}}{T_{пл,2} + T_{пл,1}}\right) \cong \frac{\Delta S_{пл}^0}{2R} \cdot \frac{\Delta T_{пл}}{T_0}. \end{aligned} \quad (8.17)$$

где $\Delta T_{пл} = T_{пл,2} - T_{пл,1}$. Следовательно,

$$X_2^{ТВ} - X_2^{ж} \cong [\exp\left(\frac{\Delta S_{пл}^0}{2R} \cdot \frac{\Delta T_{пл}}{T_0}\right) - 1] / [\exp\left(-\frac{\Delta S_{пл}^0}{2R} \cdot \frac{\Delta T_{пл}}{T_0}\right) + 1]. \quad (8.18)$$

Однако можно легко показать, что

$$\frac{e^x - 1}{e^x + 1} = \frac{x}{2} \left(1 - \frac{x^2}{12} + \dots\right) \cong \frac{x}{2}, \quad (8.19)$$

а это позволяет переписать уравнение (8.18) в виде

$$X_2^{ТВ} - X_2^{ж} \cong (\Delta S_{пл}^0/4R)(\Delta T_{пл}/T_0). \quad (8.20)$$

Ширина двухфазной области пропорциональна таким образом энтропии плавления и разности температур плавления.

Например, система Cu–Ni имеет однолинзовый тип диаграммы; $\Delta S_{\text{пл Cu}}^{\circ} = 9,62$, $\Delta S_{\text{пл Ni}}^{\circ} = 10,21$; $T_{\text{пл Cu}} = 1356,5$ К и $T_{\text{пл Ni}} = 1736$ К. Согласно (8.20) $X_2^{\text{ТВ}} - X_2^{\text{Ж}} \cong 0,07$. По приведенным в литературе данным эта величина $\sim 0,14$ (хотя Хальтгрэн и др. [1] сообщают, что положение линии ликвидус установлено верно, а положение линии солидус возможно занижено); действительно, данные по активности показывают значимые положительные отклонения как в твердой, так и в жидкой фазах [1].

Для системы Ge–Si; $\Delta S_{\text{пл Ge}}^{\circ} = 26,28$, $\Delta S_{\text{пл Si}}^{\circ} = 30,04$; $T_{\text{пл Ge}} = 1210,4$ К, $T_{\text{пл Si}} = 1684$ К. Согласно (8.20), $X_2^{\text{ТВ}} - X_2^{\text{Ж}} \cong 0,28$, тогда как экспериментальное значение близко к 0,32 [2]. Следовательно, можно ожидать, что система Ge–Si как в твердой, так и в жидкой фазе близка к идеальной. Это справедливо и для такой системы, как NiO–MgO. Энтропии плавления NiO и MgO равны 23,4 и 25,1 Дж/К, а температуры плавления 2233 и 3073 К соответственно. Следовательно ширина интервала равна 0,23, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [3].

В предыдущих расчетах мы допустили для простоты равенство теплоемкостей чистого вещества i в твердой и жидкой фазах. Соответствующее выражение $\Delta \mu_i^{\circ(\text{ТВ} \rightarrow \text{Ж})}$ можно легко скорректировать, если это допущение неоправдано.

$$\Delta \mu_i^{\circ(\text{ТВ} \rightarrow \text{Ж})} = (H_i^{\circ(\text{Ж})} - H_i^{\circ(\text{ТВ})} - T(S_i^{\circ(\text{Ж})} - S_i^{\circ(\text{ТВ})})) = (\Delta H_{\text{пл } i}^{\circ} + \int_{T_{\text{пл } i}}^T \Delta C_{p, i}^{\circ} dT) - T(\Delta S_{\text{пл } i}^{\circ} + \int_{T_{\text{пл } i}}^T \frac{\Delta C_{p, i}^{\circ}}{T} dT). \quad (8.21)$$

где $\Delta C_{p, i}^{\circ} = C_p^{\circ(\text{Ж})} - C_p^{\circ(\text{ТВ})}$. Если теплоемкости представить в виде полиномов

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (8.22)$$

то можно легко показать, что

$$\frac{\Delta \mu_i^{\circ(\text{ТВ} \rightarrow \text{Ж})}}{RT} = \frac{\Delta H_{\text{пл } i}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{T_{\text{пл } i}} \right) + \frac{\Delta a_i}{R} \left(1 - \frac{T_{\text{пл } i}}{T} + \ln \frac{T_{\text{пл } i}}{T} \right) - \frac{\Delta b_i}{2RT} (T - T_{\text{пл } i})^2 - \frac{\Delta c_i}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл } i}} \right)^2. \quad (8.23)$$

8.3. МИНИМУМ И МАКСИМУМ

Рассмотрим неидеальную систему, для которой кривые энергии Гиббса для твердого и жидкого состояния имеют разную кривизну (из-за разных величин G^E) и не имеют существенного взаимного наклона (в связи с близкими температурами плавления). В этом случае кривые энергии Гиббса жидкой и твердой фаз в пределах области затвердевания могут пересекаться в двух точках, а не в одной. Рис. 8.6 показывает, что при соответствующих температурах это приводит к двум концентрационным интервалам, в которых сосуществуют твердая и жидкая фаза. При охлаждении кривая энергии Гиббса жидкости смещается вверх относительно кривой энергии Гиббса твердой фазы, а точки их пересечения сближаются, пока не сольются при концентрации X_{2a} . При этой концентрации (и температуре) кривые энергии Гиббса касаются и на соответствующей фазовой диаграмме дают

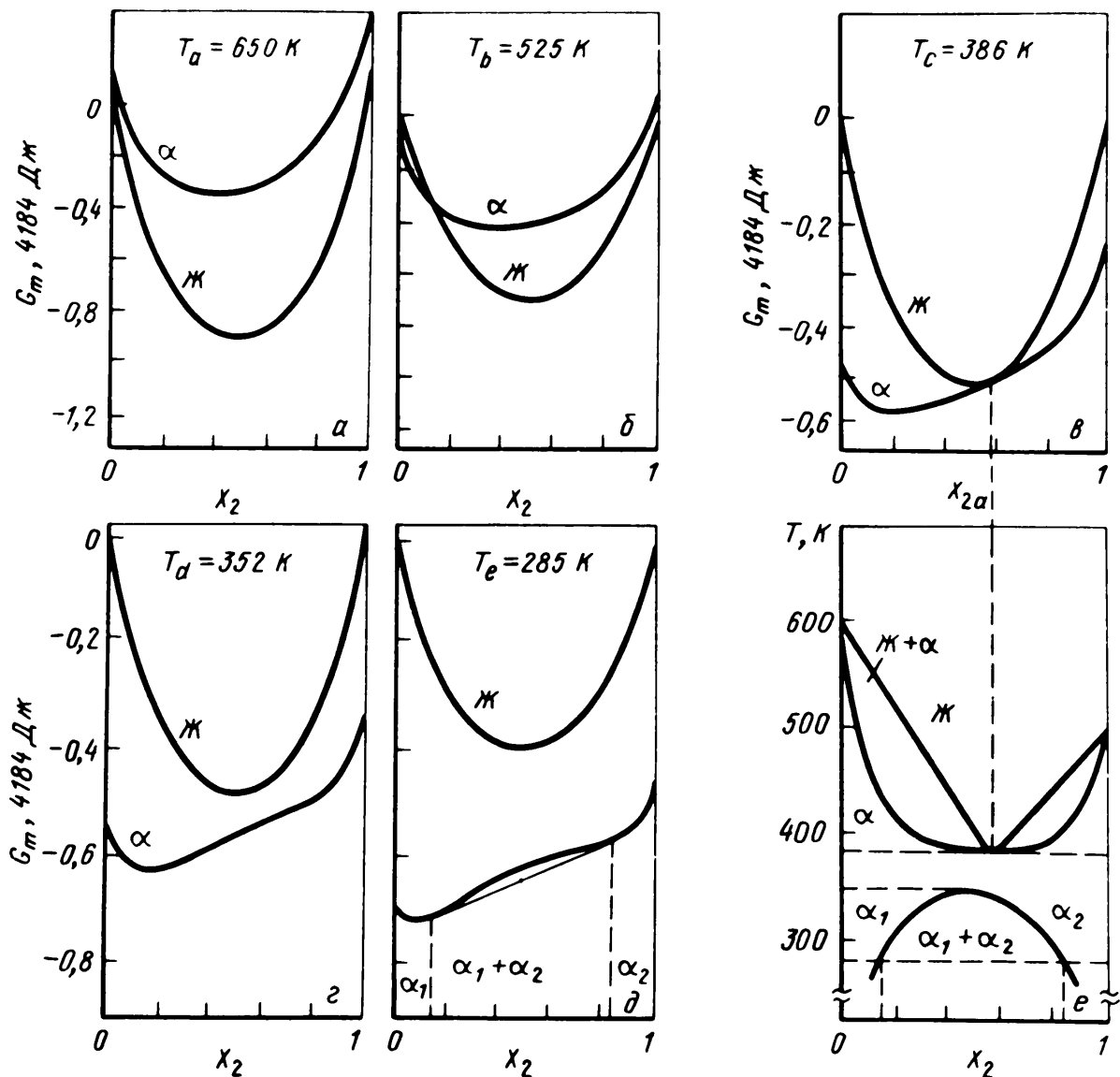


Рис. 8.6. Система с минимумами на линиях солидус и ликвидус. Кривые энергии Гиббса (а–д) и фазовая диаграмма (е) рассчитаны на основе следующих данных: $T_{пл,1} = 600$ К, $\Delta H_{пл,1}^0 = 5440$ Дж/моль, $T_{пл,2} = 500$ К, $\Delta H_{пл,2}^0 = 4600$ Дж/моль; $C_p^ж = C_p^α$ для обоих компонентов 1 и 2; жидкий раствор идеальный, твердый раствор регулярный с $\Omega^α = 5860$ Дж/моль (см. сноску на с. 187)

минимумы на линиях солидус и ликвидус. Жидкий раствор состава X_{2a} затвердевает конгруэнтно; т.е. твердая фаза, выпадающая из жидкой, имеет тот же состав, что и жидкость.

Как показано на рис. 8.7, на линиях ликвидус и солидус возможен не только минимум, но и максимум. Максимум обычно наблюдается, если кривая энергии Гиббса жидкости имеет меньшую кривизну, чем кривая энергии Гиббса твердой фазы. Наоборот, минимум наблюдается, если кривая энергии Гиббса твердой фазы имеет меньшую кривизну, чем кривая для жидкости. Это имеет место, например, в тех случаях, когда твердая фаза характеризуется положительными отклонениями от идеальности. Напомним, что вблизи критической точки кривая энергии Гиббса имеет некоторую площадку, поскольку ее вторая и третья производные равны нулю. Так, при температуре близкой к критической кривая энергии Гиббса относительно спрямляется. Поэтому не удивительно, что имеется много систем, имеющих область несмешиваемости в твердой фазе и минимумы на линиях солидус и ликвидус. Рис. 8.8 показывает такой случай для системы Ag–Ni.

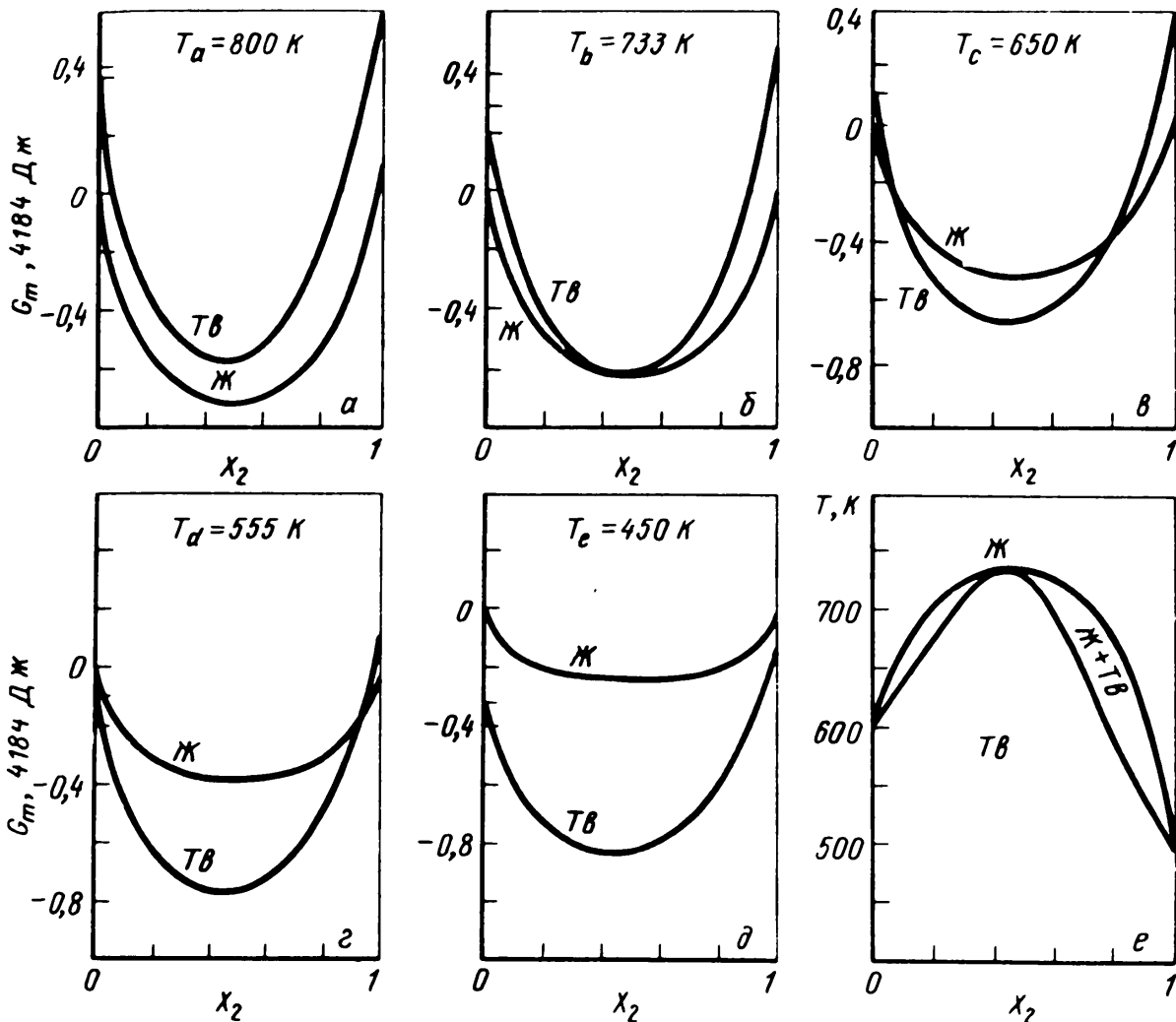


Рис. 8.7. Система с максимумами на линиях солидус и ликвидус. Кривые энергии Гиббса и фазовая диаграмма рассчитаны на основе следующих данных: $T_{пл, 1} = 600 \text{ К}$, $\Delta H_{пл, 1}^0 = 5440 \text{ Дж/моль}$, $T_{пл, 2} = 500 \text{ К}$, $\Delta H_{пл, 2}^0 = 4180 \text{ Дж/моль}$, $C_p^{\text{Ж}} = C_p^{\text{ТВ}}$ для компонентов 1 и 2; жидкий раствор регулярный с $\Omega^{\text{Ж}} = 6280 \text{ Дж}$, твердый раствор идеальный

Наличие минимума на линиях солидус и ликвидус не исключает, однако, положительные отклонения от идеальности. В случае, когда энергия Гиббса жидкости имеет более сильное отклонение от идеальности, чем у твердой фазы, также наблюдается минимум. В таких системах вместо области несмешиваемости при пони-

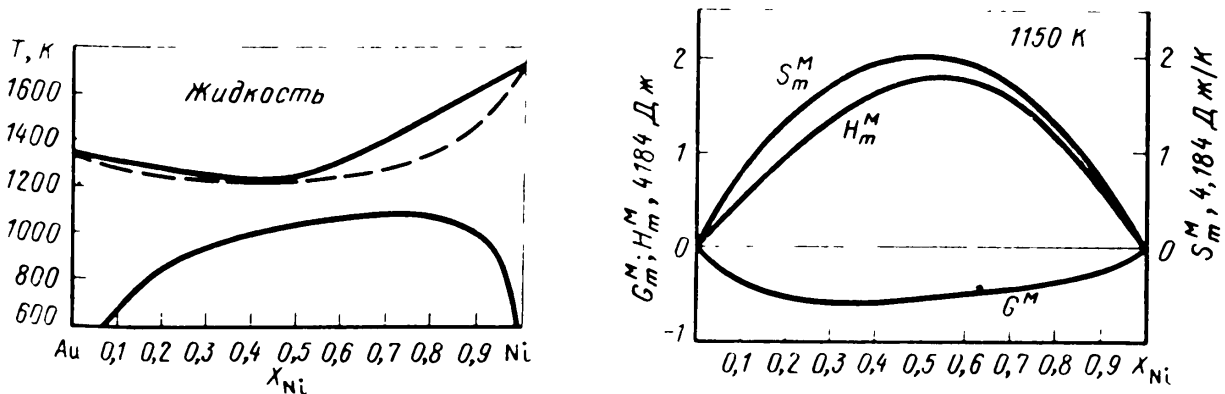


Рис. 8.8. Система Au-Ni [1]

женных температурах часто наблюдается образование упорядоченных или промежуточных фаз. Примером может служить система Au–Cu (см. рис. 8.9).

Сказанное относится не только к равновесию твердое тело – жидкость, но и к равновесию любых двух фаз α и β . Минимумы и максимумы часто наблюдаются

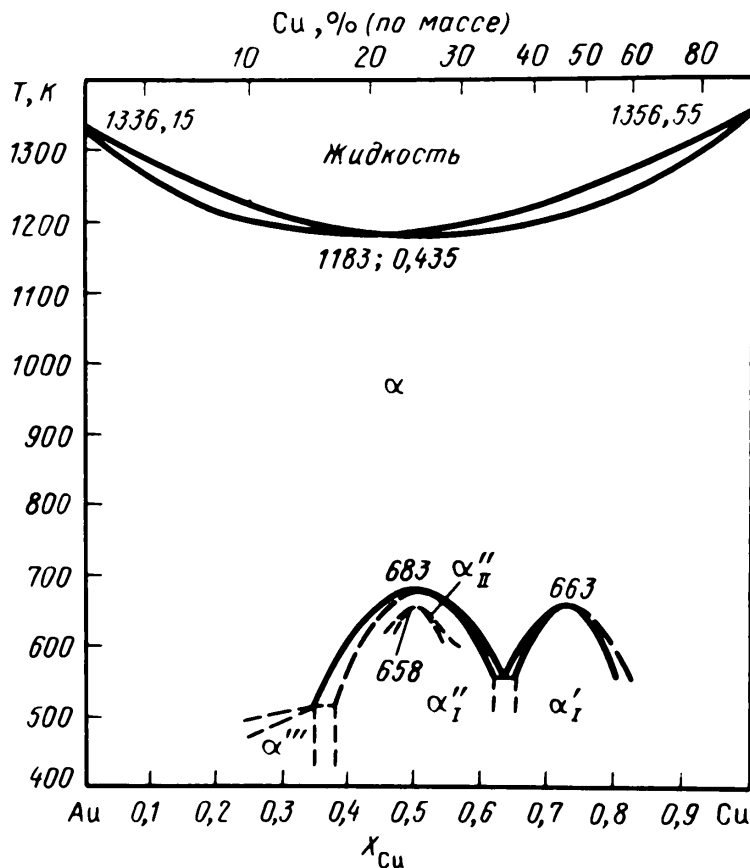


Рис. 8.9. Система Au–Cu [1]

при равновесии жидкость – газ и называются минимальной и максимальной точками кипения; их также называют азеотропами. Например, в системе вода – этиловый спирт ($\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) обнаруживается минимальная точка кипения, в то время, как в системах вода – соляная кислота ($\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$) и вода – азотная кислота ($\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$) обнаруживаются максимальные точки кипения.

Можно отметить, что положения минимума или максимума на этих фазовых границах определяются условиями

$$G(\alpha) = G(\beta) \quad (8.24)$$

и

$$\partial G(\alpha) / \partial X_2 = \partial G(\beta) / \partial X_2. \quad (8.25)$$

(Применение этих уравнений к системе Au–Ni рассмотрено в задаче 3.)

8.4. ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ

До сих пор мы рассматривали случаи, когда кривые энергии Гиббса как твердой, так и жидкой фаз для всех составов в температурном интервале затвердевания были выпуклыми вниз ($\partial^2 G / \partial X_2^2 > 0$). На рис. 8.8, например, твердый раствор системы Au–Ni имеет выпуклую вниз кривую энергии Гиббса между температурой плавления Ni (1725 K) и минимальной температурой затвердевания

1224 К, хотя ниже критической температуры (1093 К) кривая энергии Гиббса выгнута вверх между двумя спинодальными точками. Теперь рассмотрим случай, когда кривая энергии Гиббса жидкой фазы пересекает кривую энергии Гиббса твердой фазы, которая не является выпуклой вниз во всем интервале составов.

Это показано на рис. 8.10. При низких температурах, таких, как T_e , сплавы представляют собой гомогенные твердые фазы в интервалах составов $(0, X_2^{\alpha_1})$ и $(X_2^{\alpha_2}, 1)$; в пределах состава $(X_2^{\alpha_1}, X_2^{\alpha_2})$, т.е. внутри области несмешиваемости мы имеем гетерогенную смесь двух фаз идентичной структуры (например, г.ц.к. или о.ц.к.), но разных составов $X_2^{\alpha_1}$ и $X_2^{\alpha_2}$. При более высоких температурах T_c область несмешиваемости становится нестабильной относительно жидкой фазы и вместо области состава, где фазы α_1 и α_2 сосуществуют, мы имеем области составов, где устойчивыми являются $\alpha_1 + \text{жидкость}$, жидкость и жидкость + α_2 . Между температурами T_c и T_e имеется температура T_d , при которой общая касательная к двум выпуклым частям кривой энергии Гиббса твердой фазы является также касательной к кривой энергии Гиббса жидкости. Соответствующая точка E на фазовой диаграмме называется *точкой эвтектики*.

Можно отметить, что *эвтектическая температура* является наиболее низкой температурой, при которой сплав системы 1–2 еще полностью или частично

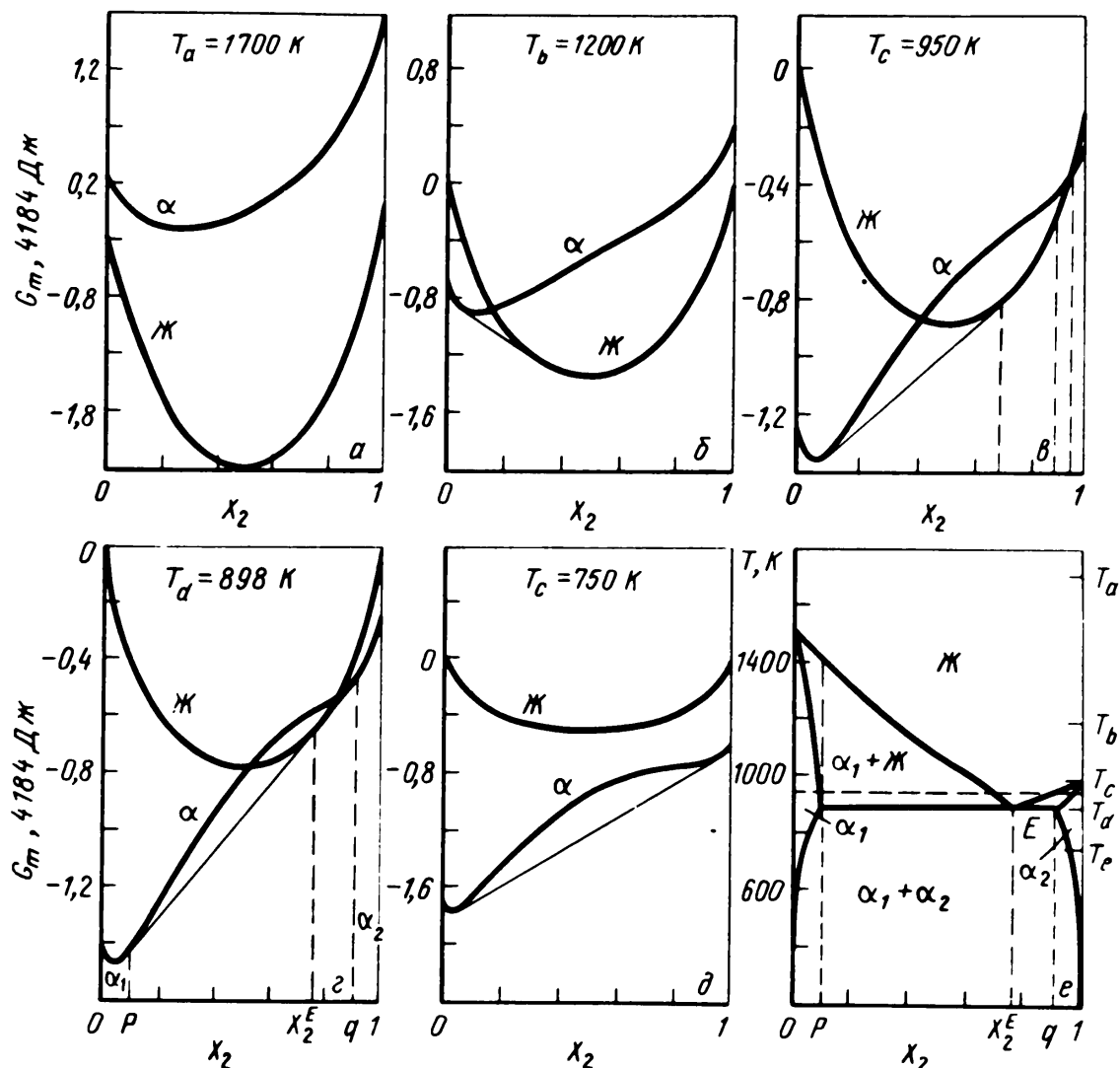
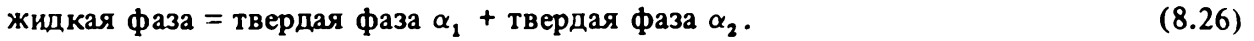


Рис. 8.10. Эвтектическая система. Кривые энергии Гиббса (а–д) и фазовая диаграмма (е) рассчитаны на основе следующих данных:

$T_{пл, 1} = 1500$ К, $\Delta H_{пл, 1}^0 = 14640$ Дж/моль, $T_{пл, 2} = 1000$ К, $\Delta H_{пл, 2}^0 = 9620$ Дж/моль;
 $C_p^{\text{ж}} = C_p^{\alpha}$ для компонентов 1 и 2; жидкий раствор регулярный с $\Omega^{\text{ж}} = 15060$ Дж,
 твердый раствор квази-регулярный с $\Omega^{\alpha} = 20920$ Дж и $\tau = 1800$ К

жидкий. Состав X_2^E , при котором сплав еще может быть полностью жидким при этой температуре, называется эвтектическим составом. В эвтектической точке E имеет место следующее равновесие:



где фазы α_1 и α_2 имеют составы, обозначенные p и q на рис. 8.10. Превращение, описываемое уравнением (8.26) называется *эвтектической реакцией*.

Эвтектические точки можно также наблюдать в системах, где металлические компоненты кристаллизуются в разных кристаллических структурах α и β (см. рис. 8.11). При низких температурах T_e имеется область состава, определяемая общей касательной к кривым энергии Гиббса двух твердых растворов α и β , где α и β сосуществуют. Видно, что при повышении температуры системы имеется такая температура, при которой кривые энергии Гиббса трех фаз: α , β и жидкости имеют общую касательную. Эта ситуация очень похожа на ту, которая наблюдалась на рис. 8.10 и тоже отвечает эвтектической точке. Здесь эвтектическая реакция имеет вид

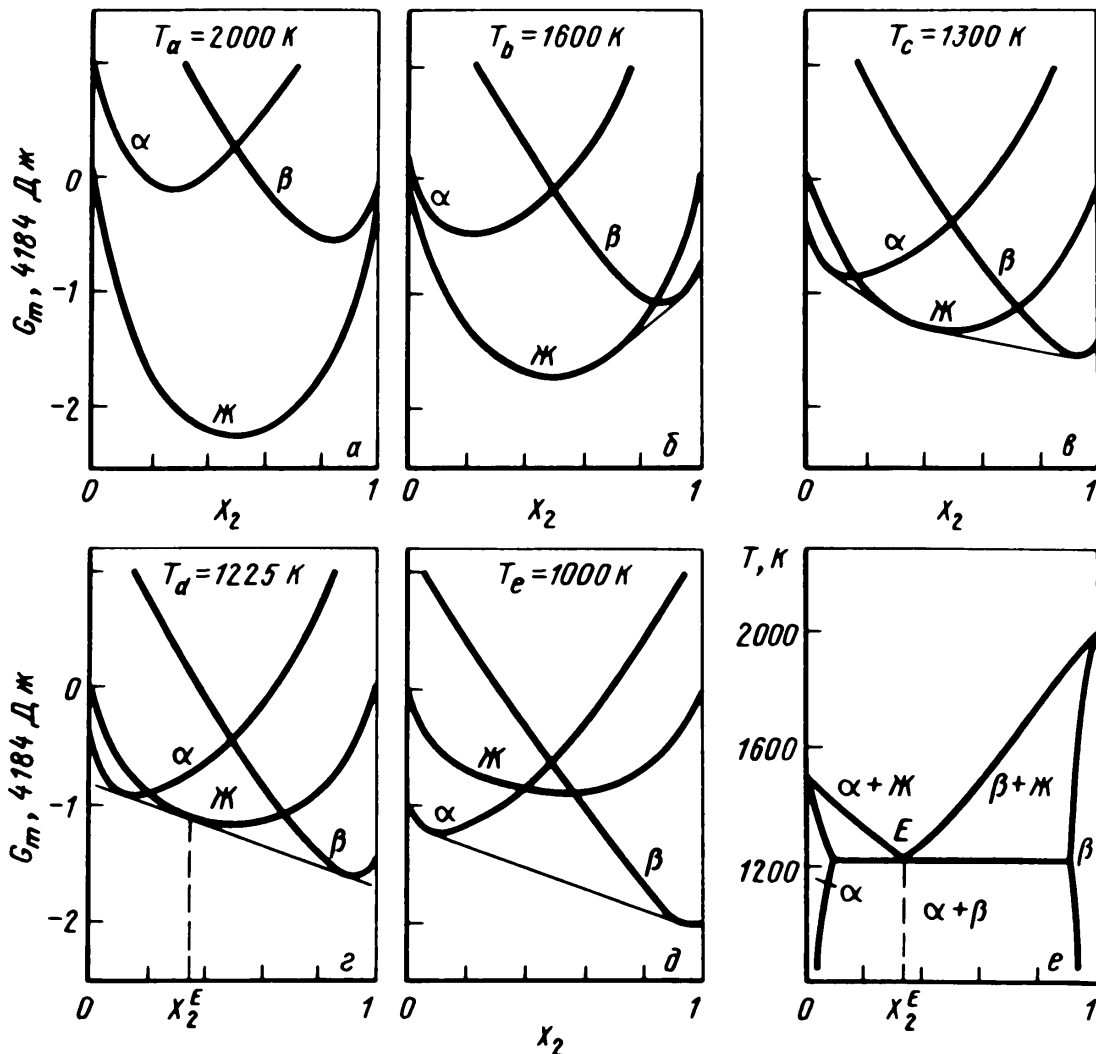


Рис. 8.11. Эвтектическая система с тремя разными структурами. Кривые энергии Гиббса (a–d) и фазовая диаграмма (e) рассчитаны на основе следующих данных: $T_{пл,1} = 1500 \text{ К}$, $T_{пл,2} = 2000 \text{ К}$, $\Delta H_{пл,1}^0 = 12550 \text{ Дж/моль}$, $\Delta H_{пл,2}^0 = 16740 \text{ Дж/моль}$, $\Delta G_1^0(\alpha \rightarrow \beta) = 8370 + 2,09 T \text{ Дж/моль}$, $\Delta G_2^0(\alpha \rightarrow \beta) = -12550 - 2,09 T \text{ Дж/моль}$; $C_P^\alpha = C_P^\beta = C_P^Ж$ для компонентов 1 и 2; растворы приняты регулярными с $\Omega^Ж = \Omega^\alpha = 8370 \text{ Дж}$ и $\Omega^\beta = 16740 \text{ Дж}$

Равновесные диаграммы нескольких металлических систем, относящиеся к простому эвтектическому типу, показаны на рис. 8.10 и 8.11. Примерами являются Ag–Cu (рис. 8.12), Al–Si, Cd–Zn, Pb–Sb и Pb–Sn. Следует отметить, что часто трудно с уверенностью установить, принадлежат ли два твердых раствора, наблюдаемые в бинарной системе, к области несмешиваемости (рис. 8.10) или они описываются двумя кривыми энергии Гиббса (рис. 8.11). Например, в случае системы Ag–Cu, оба компонента кристаллизуются в г.ц.к. структуре, но они имеют сильно отличающиеся параметры решетки: 409 пм для Ag и 361 пм для Cu при 298 К. Путем очень быстрого охлаждения из расплавленного состояния возможно получить твердые растворы с промежуточными решетками между Ag и Cu [4]. Однако чтобы определенно утверждать, что этим растворам отвечает одна кривая энергии Гиббса (а не две), необходимо изучать термодинамические свойства этих растворов при температуре выше критической. Если эта критическая температура существует, то она должна быть намного выше эвтектической температуры, и движущая сила распада жидкой фазы такова, что препятствует изучению этих метастабильных сплавов.

Имеется много случаев, когда растворимость одного из компонентов (скажем, компонента 2) в другом (компонент 1) в твердом состоянии ничтожно мала. Структура α твердого компонента 1 не может принять тогда сколько-нибудь значительное число атомов компонента 2 и кривая энергии Гиббса фазы α имеет тогда незначительную протяженность (т.е. кривая энергии Гиббса α возрастает очень быстро при малых добавках 2). В таких случаях обычно можно вывести аналитическое выражение ветви кривой ликвидуса, которая является границей между областями стабильности (α + жидкость) и жидкость.

Для удобства допустим, что $C_{p,1}^{\text{ж}} = C_{p,1}^{\text{ТВ}}$. Поскольку компонент 1 остается чистым, $a^{\text{ТВ}} = 1$ при всех температурах и уравнение (8.12) принимает вид

$$\ln X_1^{\text{ж}} + \ln \gamma_1^{\text{ж}} = -(\Delta H_{\text{пл},1}^{\circ}/R) (T^{-1} - T_{\text{пл},1}^{-1}) \quad (8.28)$$

и является уравнением ветви ликвидуса. Например, если жидкий раствор регулярный, то

$$\ln(1 - X_2^{\text{ж}}) + [\Omega^{\text{ж}}/(RT)] (X_2^{\text{ж}})^2 = -(\Delta H_{\text{пл},1}^{\circ}/R) (T^{-1} - T_{\text{пл},1}^{-1}). \quad (8.29)$$

Если растворимостью компонента 1 в β -структуре твердого вещества 2 можно пренебречь, то другая ветвь кривой ликвидуса также может быть описана аналитически. Снова допустив, что $C_{p,2}^{\text{ж}} = C_{p,2}^{\text{ТВ}}$, получим уравнение этой второй ветви

$$\ln X_2^{\text{ж}} + [\Omega^{\text{ж}}/(RT)] (1 - X_2^{\text{ж}})^2 = -(\Delta H_{\text{пл},2}^{\circ}/R) (T^{-1} - T_{\text{пл},2}^{-1}). \quad (8.30)$$

Две ветви ликвидуса пересекаются в эвтектической точке (X_2^E, T^E) . Следовательно, эвтектический состав и температура могут быть найдены из условия одно-

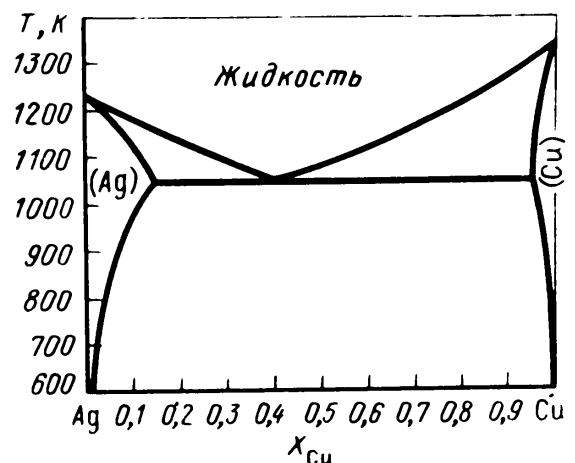


Рис. 8.12. Система Ag–Cu [1]

временного выполнения уравнений (8.29) и (8.30) в этой точке. Системы Ag-Si и Na-Rb имеют такие простые эвтектические диаграммы без взаимной растворимости в твердой фазе (допущение регулярного раствора для жидкой фазы, однако, не всегда оправдано).

Роль жидкой фазы в системе типа эвтектической может играть твердая фаза γ . В этом случае точка, в которой происходит превращение

$$\text{твердая фаза } \gamma = \text{твердая фаза } \alpha + \text{твердая фаза } \beta \quad (8.31)$$

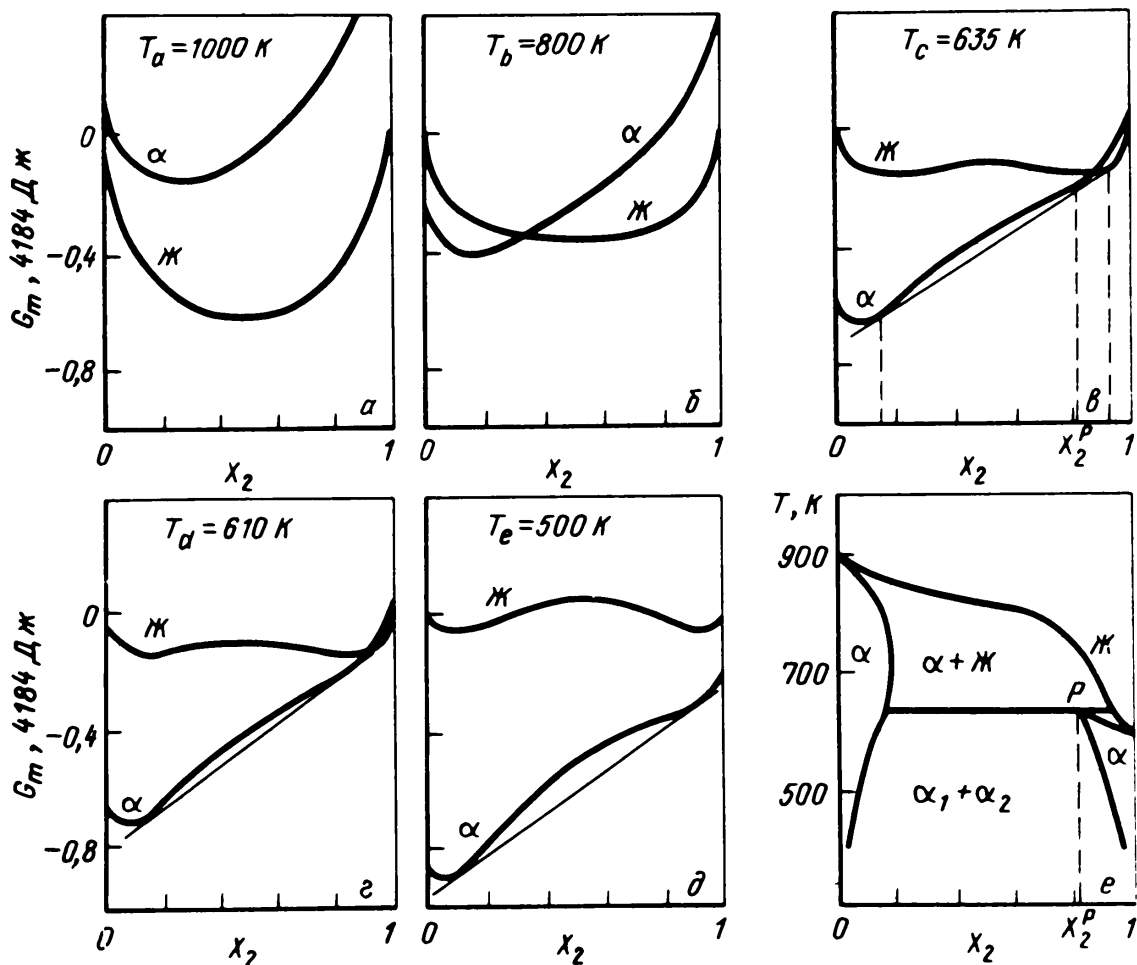
называется *эвтектоидной*, а не эвтектической. Твердые фазы α и β могут иметь одинаковые структуры (в таком случае они соответствуют фазам α_1 и α_2 в области расслоения). *Монотектическим* называют такое превращение, в котором одна из твердых фаз в реакции (8.27) замещается другой жидкой фазой:

$$\text{жидкая фаза } ж_1 = \text{твердая фаза } \alpha + \text{жидкая фаза } ж_2. \quad (8.32)$$

Фазовая диаграмма Cu-Pb [1] дает пример такого монотектического превращения (см. задачу 6).

8.5. ПЕРИТЕКТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ

Как видно из предыдущего раздела, характеристикой эвтектической точки является конфигурация, в которой кривые энергии Гиббса жидкости и двух твердых растворов имеют общую касательную и для которой точка равновесия жидкой фазы (точка касания кривой для жидкости) расположена между точками равновесия для двух твердых растворов. Вариант *перитектической точки* изображен на рис. 8.13 и 8.14. Его характеристика подобна характеристике эвтектической точки в том отношении, что здесь тоже кривые энергии Гиббса для жидкости



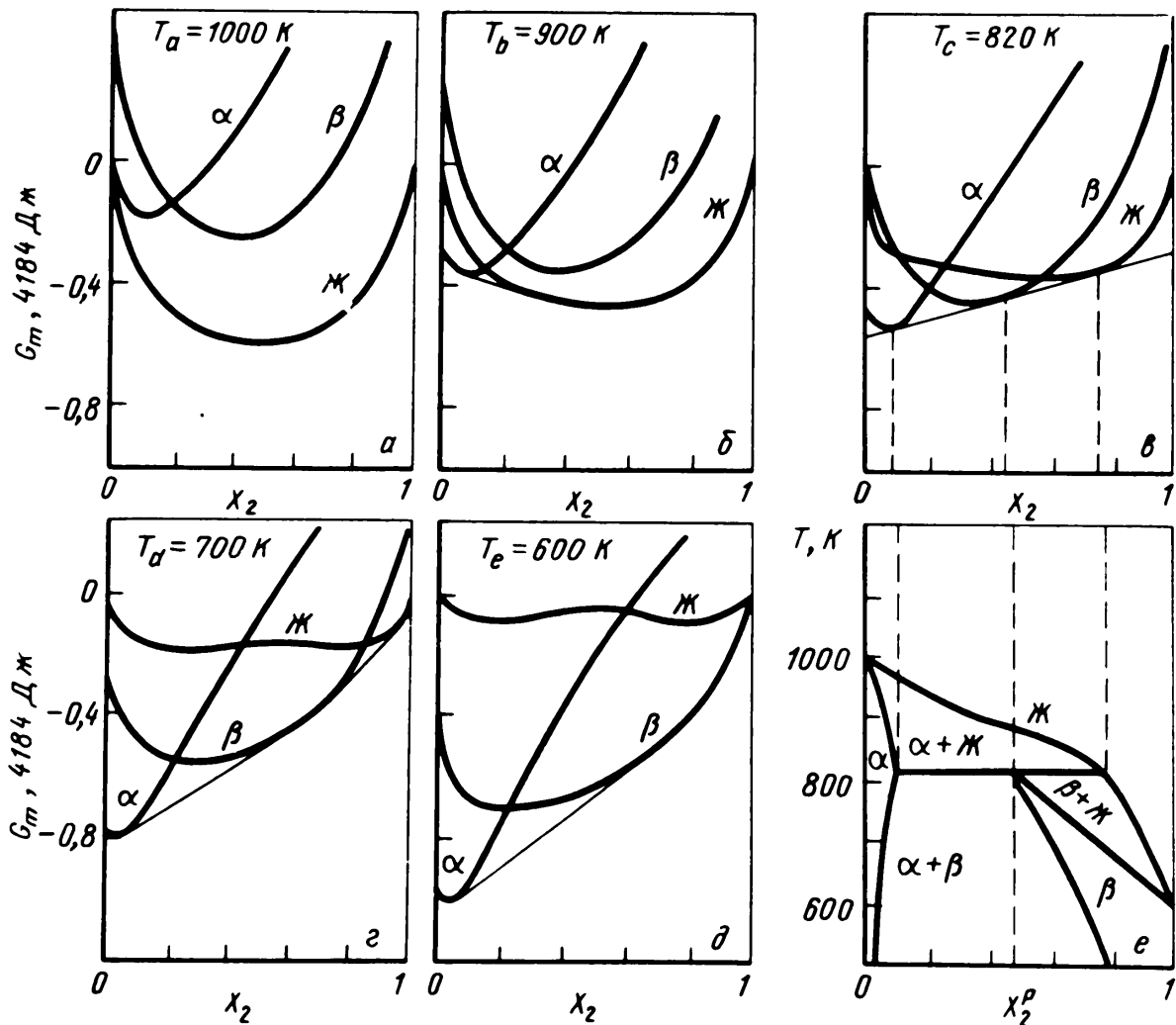


Рис. 8.14. Перитектическая система с тремя разными структурами. Кривые энергии Гиббса (а–д) и фазовая диаграмма (е) рассчитаны на основе следующих данных:

$T_{\text{пл}, 1} = 1000 \text{ К}$, $T_{\text{пл}, 2} = 600 \text{ К}$, $\Delta H_{\text{пл}, 1}^{\circ} = 10460 \text{ Дж/моль}$, $\Delta H_{\text{пл}, 2}^{\circ} = 5390 \text{ Дж/моль}$,
 $\Delta G_1^{\circ}(\beta \rightarrow \text{ж}) = 8300 - 10,37 T \text{ Дж/моль}$, $\Delta G_2^{\circ}(\alpha \rightarrow \text{ж}) = 3320 - 9,95 T \text{ Дж/моль}$,
 $C_p^{\alpha} = C_p^{\beta} = C_p^{\text{ж}}$ для компонентов 1 и 2; растворы регулярны с $\Omega^{\alpha} = 13270 \text{ Дж}$,
 $\Omega^{\beta} = 7550 \text{ Дж}$ и $\Omega^{\text{ж}} = 12930 \text{ Дж}$

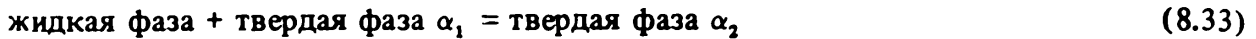
и для двух твердых фаз имеют общую касательную. Однако в отличие от предыдущего случая равновесная точка для жидкой фазы не лежит здесь между точками для двух твердых растворов. Вспомним также, что когда температура поднимается выше эвтектической температуры, кривая энергии Гиббса жидкости "прорывает" общую касательную кривых двух твердых растворов; при понижении температуры ниже эвтектической температуры жидкость становится нестабильной.

Рис. 8.13. Перитектическая система. Кривые энергии Гиббса и фазовые диаграммы рассчитаны на основе следующих данных:

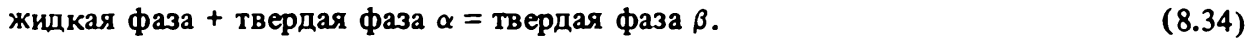
$T_{\text{пл}, 1} = 900 \text{ К}$, $\Delta H_{\text{пл}, 1}^{\circ} = 8370 \text{ Дж/моль}$, $T_{\text{пл}, 2} = 600 \text{ К}$, $\Delta H_{\text{пл}, 2}^{\circ} = 5440 \text{ Дж/моль}$;
 $C_p^{\text{ж}} = C_p^{\alpha}$ для обоих компонентов 1 и 2; жидкость и твердый раствор регулярны с $\Omega = 12550 \text{ Дж/моль}$

Рис. 8.13 и 8.14 показывают, что когда температура опускается ниже перитектической температуры, одна из кривых для твердого раствора прорывает общую касательную к кривым для другого твердого раствора и жидкости. Повышение температуры выше перитектической дает только одну двухфазную область.

Перитектическую реакцию можно представить в виде



либо



Первое уравнение соответствует присутствию области расслоения (см. рис. 8.13), критическая температура в которой выше перитектической температуры. Вторая реакция соответствует случаю, представленному на рис. 8.14.

Перитектический тип диаграмм встречается главным образом, когда точки плавления компонентов сильно различаются. Это можно видеть на рис. 8.13 или 8.14. Примерами диаграмм перитектического типа являются системы Ag–Pt и Co–Cu (рис. 8.15, а).

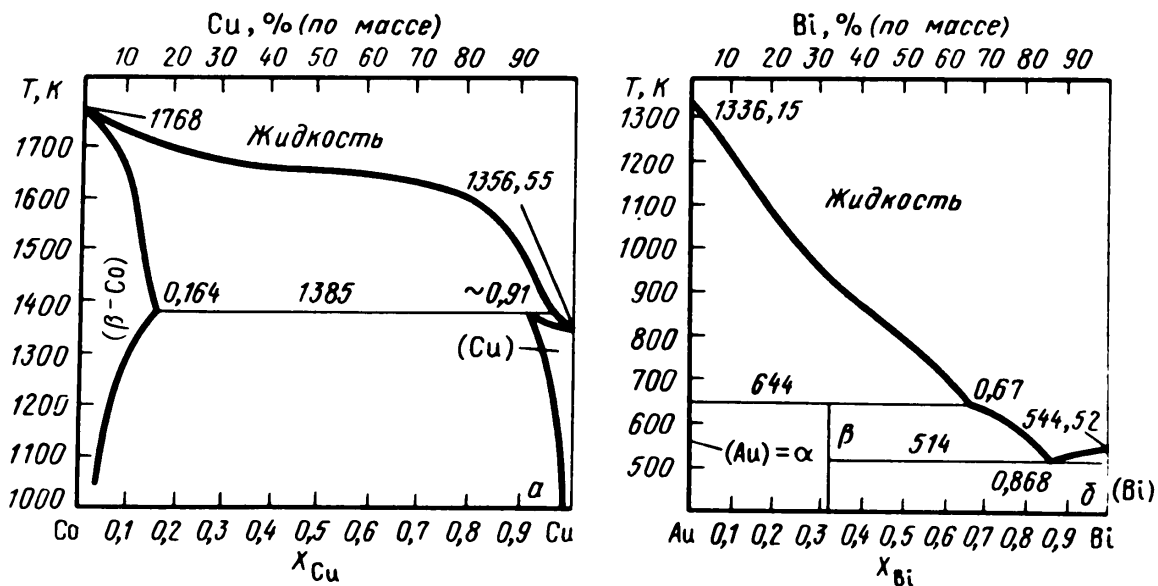
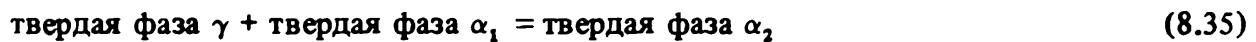


Рис. 8.15. Фазовые диаграммы: системы Co–Cu (а), Au–Bi (б) [1]

Твердая фаза γ может выступать в роли жидкой фазы в системе перитектического типа. В этом случае точка, в которой



или



называется *перитектоидной*, а не перитектической.

Фазовая диаграмма Au–Bi на рис. 8.15, б иллюстрирует случай перитектической реакции, где твердые фазы (α и β) являются стехиометрическими, т.е. имеют кривые энергии Гиббса ничтожно малой концентрационной протяженности.

8.6. СОПОСТАВЛЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ РАЗНЫХ ТИПОВ

Малые изменения в форме и относительном положении кривых энергии Гиббса разных фаз могут иметь очень сильное влияние на тип равновесной диаграммы состояния системы. Допустим, что твердые и жидкие фазы являются регулярными

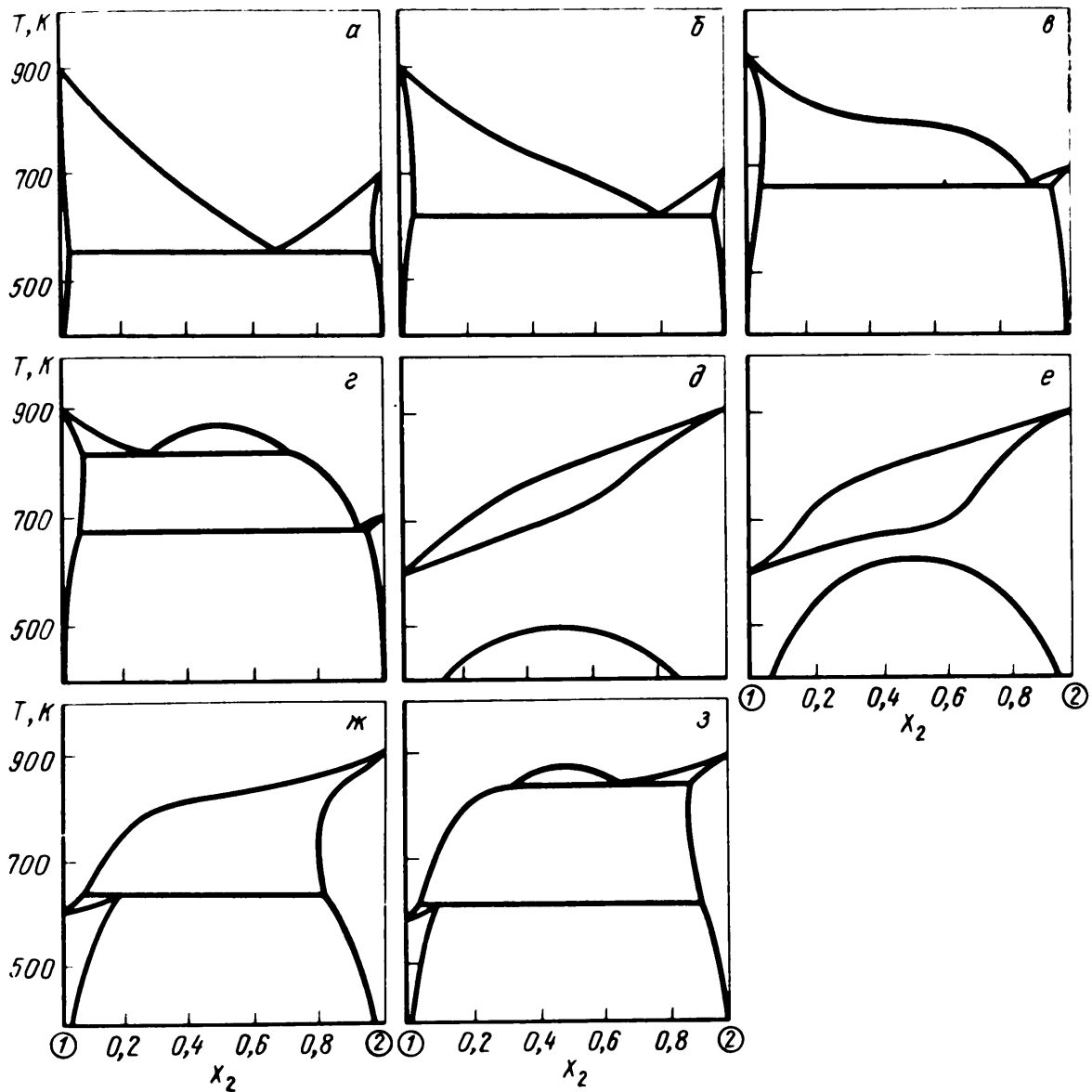


Рис. 8.16. Примеры фазовых диаграмм регулярных растворов:

a–г – параметр $\Omega^J = 18830$ Дж во всех случаях, а параметр твердого раствора Ω^{TV} увеличивается от 4180 Дж (*a*) до 8370 Дж (*б*), 12550 Дж (*в*) и, наконец, 14640 Дж (*г*); *д–з* – параметры Ω^J и Ω^{TV} остаются равными во всех случаях, но значения их увеличиваются от 8370 Дж (*д*), до 10460 Дж (*е*), 12550 Дж (*ж*) и, наконец, 14640 Дж (*з*)

растворами, характеризующимися параметрами Ω^{TV} и Ω^J . На рис. 8.16 показано влияние изменения значений этих параметров. Аналогичное влияние на природу фазовых диаграмм оказывает давление.

8.7. СЛОЖНЫЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

До сих пор мы имели дело только со сравнительно простыми системами. Однако они представляли все главные черты бинарных диаграмм, и рассмотренные ранее системы с большим числом фаз, чем две или три могут быть проанализированы аналогичным образом. На рис. 8.17 показан пример системы Fe-C, представляющей комбинацию перитектики, эвтектики и эвтектоида (штриховые линии)

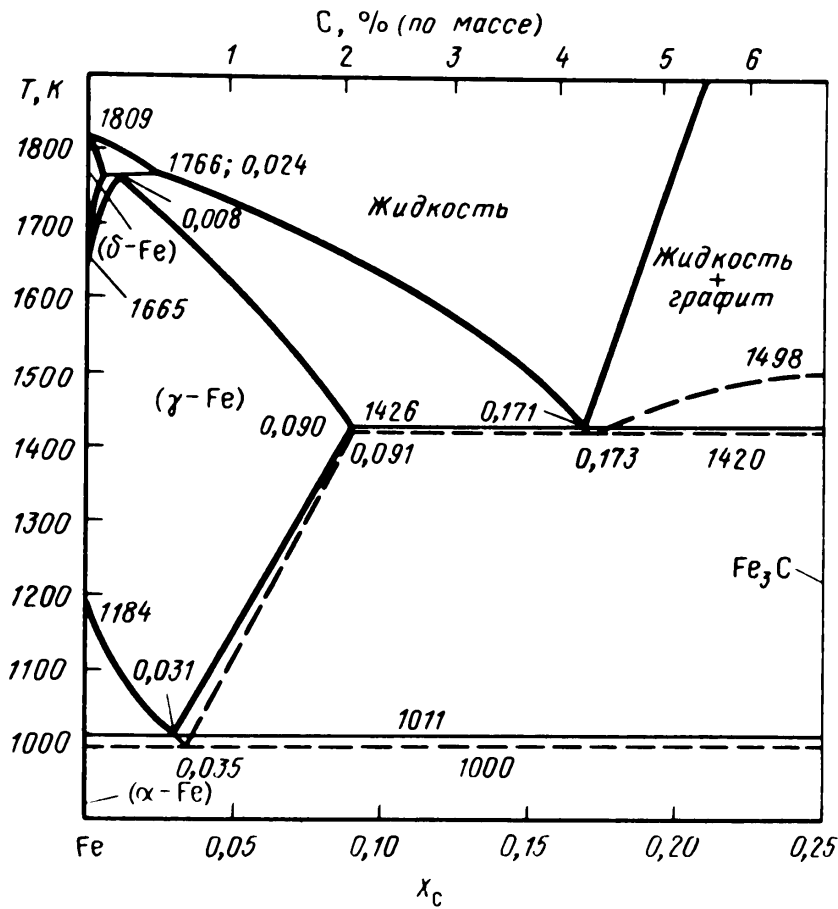


Рис. 8.17. Фазовая диаграмма системы Fe-C [1]

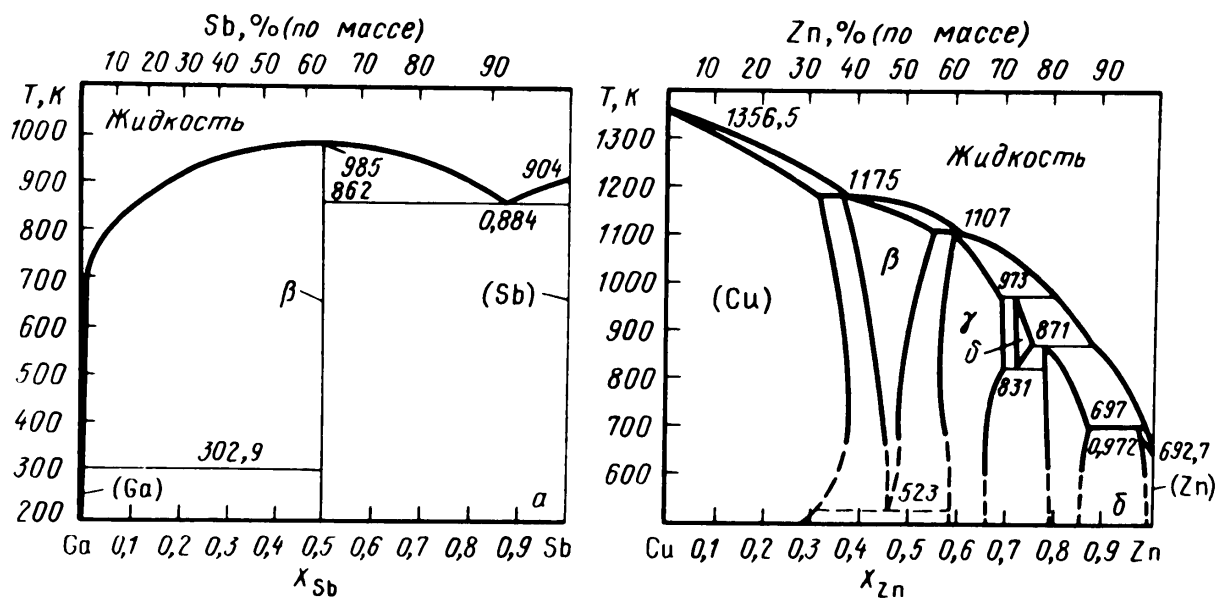


Рис. 8.18. Фазовые диаграммы систем Ga-Sb (а), Cu-Zn (б)

на рисунке соответствуют метастабильному равновесию с цементитом Fe_3C , часто наблюдаемым в сплавах железа вместо графита, так как он образуется намного легче графита).

Другой пример, показанный на рис. 8.18, *a*, представляет систему Ga–Sb. Максимум кривой ликвидуса эквивалентен максимуму, изученному в разделе 3; разница в том, что фаза β здесь существенно стехиометрична (концентрационный диапазон ее очень мал).

Система Cu–Zn, представленная на рис. 8.18, *b* имеет относительно большое число фаз. Из-за большой разницы температур плавления Cu и Zn (1083 и $419^\circ C$) эти фазы участвуют в последовательных перитектических реакциях. Кроме того, фаза δ , которая образуется примерно при 70% Zn и $700^\circ C$ становится нестабильной при более низкой температуре и распадается по эвтектидной реакции на фазы γ и ϵ .

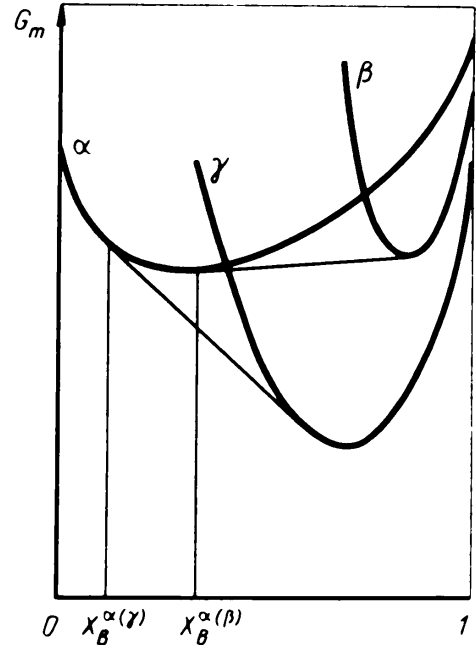


Рис. 8.19. Растворимость B в α больше в случае равновесия $\alpha - \beta$, чем в случае равновесия $\alpha - \gamma$, если β метастабильна по отношению к γ -фазе

Следует сделать общее замечание. Оно касается растворимости компонента B в фазе α в равновесии с фазой β или с фазой γ . Если фаза β метастабильна по отношению к γ , то растворимость B выше в случае равновесия $\alpha - \beta$, по сравнению с равновесием $\alpha - \gamma$. Действительно, когда стабильность γ увеличивается, растворимость β и α уменьшается. Это легко понять из рис. 8.19. Можно убедиться, например, что на диаграмме Fe–C на рис. 8.17 растворимость углерода выше в фазе γ и в жидкости, когда эти фазы находятся в равновесии с цементитом, чем когда они в равновесии с графитом (штриховые линии правее, чем соответствующие сплошные линии).

8.8. РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

8.8.1. Численные методы расчета фазовых границ

Расчет фазовых диаграмм, в основном, сводится к расчету фазовых границ для равновесия между двумя фазами. При данной температуре T равновесные составы X_2^α и X_2^β двух фаз α и β выражаются уравнениями (8.2) и (8.3), которые можно переписать в виде

$$\ln \frac{1 - X_2^\alpha}{1 - X_2^\beta} + \ln \gamma_1^\alpha - \ln \gamma_1^\beta - \frac{1}{RT} \Delta \mu_1^0(\alpha \rightarrow \beta) = 0, \quad (8.37a)$$

$$\ln \frac{X_2^\alpha}{X_2^\beta} + \ln \gamma_2^\alpha - \ln \gamma_2^\beta - \frac{1}{RT} \Delta \mu_2^0(\alpha \rightarrow \beta) = 0, \quad (8.37b)$$

где $\Delta\mu_i^{\circ}(\alpha \rightarrow \beta)$ – разность значений химического потенциала i в двух структурах α и β по отношению к чистому компоненту при давлении 1 ат (т.е. по отношению к стандартному состоянию по Раулю).

Логарифмы коэффициентов активности обычно можно выразить через мольную долю X_2 полиномами (см. гл. 7). Поэтому, система уравнений (8.37) может включать либо логарифмы неизвестных X_2^{α} и X_2^{β} , либо их разложения в ряд. За исключением нескольких простых случаев, аналогичных рассмотренным в 8.2 и 8.3, найти аналитическое выражение X_2^{α} и X_2^{β} как функцию T невозможно, и следует искать численные решения. Это делают с помощью компьютера.

Метод проб и ошибок, использованный Рудманом [5], состоит в произвольном выборе пар значений неизвестных во всем диапазоне возможных концентраций с последующим отбором тех пар, которые наилучшим образом соответствуют системе уравнений (8.37). Эта процедура требует много времени; альтернативный метод, основанный на итерационной технике Ньютона–Рафсона был предложен Кауфманом и Бернштейном [6]. Их метод состоит в выборе пар приблизительно равновесных концентраций $X_2^{\alpha'}$ и $X_2^{\beta'}$ с последующим расчетом более точных значений $X_2^{\alpha''}$, $X_2^{\beta''}$:

$$X_2^{\alpha''} = X_2^{\alpha'} + \delta X_2^{\alpha}, \quad (8.38a)$$

$$X_2^{\beta''} = X_2^{\beta'} + \delta X_2^{\beta}, \quad (8.38b)$$

где приращения мольных долей δX_2^{α} и δX_2^{β} являются решениями системы линейных уравнений, полученных путем замены мольных долей $X_2^{\alpha'}$ и $X_2^{\beta'}$ в уравнениях (8.37) их выражениями из уравнений (8.38) и линеаризации результатов:

$$-(\psi_{\alpha}/X_1^{\alpha'})\delta X_2^{\alpha} + (\psi_{\beta}/X_1^{\beta'})\delta X_2^{\beta} + \ln(X_1^{\alpha'}/X_1^{\beta'}) + \ln \gamma_1^{\alpha} - \ln \gamma_1^{\beta} - (1/RT)\Delta\mu_1^{\circ}(\alpha \rightarrow \beta) = 0, \quad (8.39a)$$

$$(\psi_{\alpha}/X_2^{\alpha'})\delta X_2^{\alpha} - (\psi_{\beta}/X_2^{\beta'})\delta X_2^{\beta} + \ln(X_2^{\alpha'}/X_2^{\beta'}) + \ln \gamma_2^{\alpha} - \ln \gamma_2^{\beta} - (1/RT)\Delta\mu_2^{\circ}(\alpha \rightarrow \beta) = 0. \quad (8.39b)$$

Символ ψ представляет функцию стабильности, выведенную в [7]:

$$\psi_{\nu} = \frac{X_1^{\nu} X_2^{\nu} \partial^2 G^{M/\nu}}{RT \partial (X_2^{\nu})^2} = 1 + X_1^{\nu} \frac{\partial \ln \gamma_1^{\nu}}{\partial X_1^{\nu}} = 1 + X_2^{\nu} \frac{\partial \ln \gamma_2^{\nu}}{\partial X_2^{\nu}}, \quad (8.40)$$

где $\nu = \alpha$ или β .

Линейную систему уравнений (8.39) можно легко решить для δX_2^{α} и δX_2^{β} и получить величину $X_2^{\alpha''}$ и $X_2^{\beta''}$. Эти величины принимают за исходные значения $X_2^{\alpha'}$, $X_2^{\beta'}$ и повторяют процедуру до тех пор, пока приращения мольных долей не станут достаточно малыми, т.е. пока равновесные концентрации не достигнут желательной степени точности при условии, что итерация сходится. Кауфман и Бернштейн рассчитывают фазовые границы для ряда температур, отличающихся на ΔT . На каждой стадии в качестве начальных концентраций выбираются концентрации, определенные на предыдущей стадии. Если итерация расходится или сходится слишком медленно, то интервал температуры ΔT уменьшается наполовину. Число итераций, необходимое для получения приемлемого решения, зависит от требуемой точности и отклонения исходных точек от равновесных:

Согласно другому, более эффективному, методу [8, 9] итерационная процедура заменена прямым расчетом приращений равновесных мольных долей в интервале между двумя ступенями.

Если равновесные концентрации при T известны, то равновесные концентрации

при $T + \Delta T$ вычисляются как разложение в ряд, ограниченное членами второго порядка.

$$X_2^\nu(T + \Delta T) = X_2^\nu(T) + (dX_2^\nu/dT)_T \Delta T + 0,5 (d^2 X_2^\nu/dT^2)_T (\Delta T)^2, \quad (8.41)$$

где $\nu = \alpha$ или β .

Производные $(dX_2^\nu/dT)_T$ и $(d^2 X_2^\nu/dT^2)_T$ – соответственно тангенс угла наклона и кривизна границы, соответствующей фазе ν при температуре T (если рассматривать фазовую диаграмму как график зависимости X_2 от T). Эти выражения выведены в 8.8.2.

Если получены первая и вторая производные от X_2^ν по температуре, можно использовать уравнение (8.41). Приращение температуры ΔT на каждой стадии зафиксировано. Оно должно быть достаточно малым, чтобы выполнялось допущение, связанное с применением (8.41). Это имеет место при условии, что отношения членов второго порядка к членам первого порядка в (8.41) меньше, чем произвольно малое число r :

$$\left| \frac{d^2 X_2^\nu}{dT^2} \frac{(\Delta T)^2}{2} \right| < r \left| \frac{dX_2^\nu}{dT} \Delta T \right|, \quad (8.42)$$

где $\nu = \alpha$ или β .

Поскольку нет уверенности, что сумма членов более высоких порядков, отсутствующих в (8.41), действительно мала, постольку для предотвращения возможного отклонения результатов от точных равновесных концентраций, описанная выше итерационная техника Ньютона–Рафсона применяется при фиксированных температурных интервалах. Эти тесты можно проводить при относительно небольшом количестве температур, например через 5° ; так как исходные составы для каждой итерации довольно близки к равновесным, итерационная процедура не приводит к существенному увеличению машинного времени.

8.8.2. Наклон и кривизна фазовых границ

Чтобы рассчитать производные dX_2/dT и $d^2 X_2/dT^2$, отметим, что если обозначить символом f функцию, стоящую в левой части уравнения (8.37а) или (8.37б), то

$$\left(\frac{df}{dT} \right)_{\text{равн}} = \frac{\partial f}{\partial X_2^\alpha} \frac{dX_2^\alpha}{dT} + \frac{\partial f}{\partial X_2^\beta} \frac{dX_2^\beta}{dT} + \frac{\partial f}{\partial T} = 0. \quad (8.43)$$

$(df/dT)_{\text{равн}}$ является производной f вдоль равновесных фазовых границ и тождественно равна нулю, так как f тождественно равна нулю вдоль этих границ. $(\partial f/\partial X_2^\nu)$ являются частными производными f при постоянной T , $(\partial f/\partial T)$ – частная производная f при постоянном составе, а dX_2^ν/dT – это наклон границы фазы ν . Подставив (8.43) в (8.37), получим

$$-\frac{\psi_\alpha}{X_1^\alpha} \frac{dX_2^\alpha}{dT} + \frac{\psi_\beta}{X_1^\beta} \frac{dX_2^\beta}{dT} + \frac{\partial}{\partial T} (\ln \gamma_1^\alpha - \ln \gamma_1^\beta) + \frac{\Delta H_1^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)}}{RT^2} = 0, \quad (8.44a)$$

$$\frac{\psi_\alpha}{X_2^\alpha} \frac{dX_2^\alpha}{dT} - \frac{\psi_\beta}{X_2^\beta} \frac{dX_2^\beta}{dT} + \frac{\partial}{\partial T} (\ln \gamma_2^\alpha - \ln \gamma_2^\beta) + \frac{\Delta H_2^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)}}{RT^2} = 0. \quad (8.44b)$$

Решая эти уравнения относительно dX_2^α/dT и dX_2^β/dT , получим

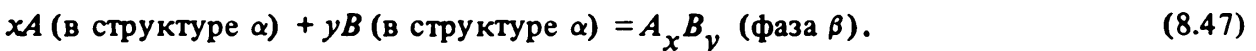
$$\frac{dX_2^\alpha}{dT} = \frac{X_1^\alpha X_2^\alpha}{(X_2^\alpha - X_2^\beta) \psi_\alpha} \left\{ X_1^\beta \left[\frac{\partial}{\partial T} (\ln \gamma_1^\alpha - \ln \gamma_1^\beta) + \frac{\Delta H_1^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)}}{RT^2} \right] + \right. \\ \left. + X_2^\beta \left[\frac{\partial}{\partial T} (\ln \gamma_2^\alpha - \ln \gamma_2^\beta) + \frac{\Delta H_2^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)}}{RT^2} \right] \right\} \quad (8.45)$$

и, параллельно, выражение для dX_2^β/dT , которое может быть получено непосредственно из уравнения (8.45) перестановкой индексов α и β . Вторые производные получены аналогичным образом дифференциацией уравнений (8.44) по температуре. Окончательное выражение для $d^2 X_2^\alpha/dT^2$ имеет вид:

$$\frac{d^2 X_2^\alpha}{dT^2} = \frac{X_1^\alpha X_2^\alpha}{(X_2^\alpha - X_2^\beta) \psi_\alpha} \left\{ X_1^\beta \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} (\ln \gamma_1^\alpha - \ln \gamma_1^\beta) + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta H_1^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)}}{RT^2} \right) \right] + \right. \\ \left. + X_2^\beta \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} (\ln \gamma_2^\alpha - \ln \gamma_2^\beta) + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta H_2^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)}}{RT^2} \right) \right] \right\} - \\ - \frac{2}{\psi_\alpha} \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial T} \frac{dX_2^\alpha}{dT} - \left(\frac{1}{\psi_\alpha} \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial X_2^\alpha} + \frac{(X_1^\alpha X_2^\beta / X_2^\alpha) + (X_2^\alpha X_1^\beta / X_1^\alpha)}{X_2^\alpha - X_2^\beta} \right) \left(\frac{dX_2^\alpha}{dT} \right)^2 + \\ + \frac{X_1^\alpha X_2^\alpha \psi_\beta / X_1^\beta X_2^\beta \psi_\alpha}{X_2^\alpha - X_2^\beta} \left(\frac{dX_2^\beta}{dT} \right)^2. \quad (8.46)$$

Выражение $d^2 X_2^\beta/dT^2$ можно получить из (8.46) перестановкой индексов α и β .

Уравнение для случая, в котором β -фаза является стехиометрическим соединением, можно получить из предыдущих уравнений, но это можно сделать и прямым выводом, поскольку случай весьма простой. Если, например, фаза β соответствует соединению $A_x B_y$, то можно рассмотреть следующую реакцию:



Эту реакцию можно охарактеризовать стандартной энергией Гиббса образования соединения:

$$\Delta G^{\circ} = G_{A_x B_y}^{\circ} - x \mu_A^{\circ(\alpha)} - y \mu_B^{\circ(\alpha)}. \quad (8.48a)$$

В соответствии с принятыми в этой главе обозначениями уравнение принимает вид

$$\Delta G^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)} = G^{\circ}(\beta) - X_1^\beta \mu_1^{\circ(\alpha)} - X_2^\beta \mu_2^{\circ(\alpha)}, \quad (8.48b)$$

где

$$G^{\circ}(\beta) = G(\beta) = X_1^\beta \mu_1^\beta + X_2^\beta \mu_2^\beta, \quad (8.49)$$

так как соединение стехиометрично. Поскольку X_2 в этом случае известно (и постоянно), для определения X_2^α требуется рассмотреть только одно уравнение. Его можно прямо записать в виде

$$\Delta G^{\circ}/(RT) = X_1^\beta \ln a_1^\alpha + X_2^\beta \ln a_2^\alpha. \quad (8.50)$$

Дифференцируя (8.50) по температуре, получим

$$\frac{dX_2^\alpha}{dT} = \frac{X_1^\alpha X_2^\alpha}{(X_2^\alpha - X_2^\beta) \psi_\alpha} \left[\frac{\partial}{\partial T} (X_1^\beta \ln \gamma_1^\alpha + X_2^\beta \ln \gamma_2^\alpha) + \frac{\Delta H^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)}}{RT^2} \right] \quad (8.51)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{d^2 X_2^\alpha}{dT^2} = & \frac{X_1^\alpha X_2^\alpha}{(X_2^\alpha - X_2^\beta) \psi_\alpha} \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} (X_1^\beta \ln \gamma_1^\alpha + X_2^\beta \ln \gamma_2^\alpha) + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta H^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)}}{RT^2} \right) \right] - \\ & - \frac{2}{\psi_\alpha} \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial T} \frac{dX_2^\alpha}{dT} - \left(\frac{1}{\psi_\alpha} \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial X_2^\alpha} + \right. \\ & \left. + \frac{(X_1^\alpha X_2^\beta / X_2^\alpha) + (X_1^\beta X_2^\alpha / X_1^\alpha)}{X_2^\alpha - X_2^\beta} \right) \left(\frac{dX_2^\alpha}{dT} \right)^2. \end{aligned} \quad (8.52)$$

Если фаза β представляет собой чистый компонент 2, то условием для равновесного существования X_2^α является

$$\ln X_2^\alpha + \ln \gamma_2^\alpha - (RT)^{-1} \Delta \mu_2^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)} = 0. \quad (8.53)$$

Дифференцируя аналогичным образом или принимая $X_2^\beta = 1$ в уравнениях (8.51) и (8.52), получим

$$\frac{dX_2^\alpha}{dT} = \frac{X_2^\alpha}{\psi_\alpha} \left[\frac{\partial \ln \gamma_2^\alpha}{\partial T} + \frac{\Delta H_2^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)}}{RT^2} \right], \quad (8.54)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 X_2^\alpha}{dT^2} = & - \frac{X_2^\alpha}{\psi_\alpha} \left[\frac{\partial^2 \ln \gamma_2^\alpha}{\partial T^2} + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta H_2^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)}}{RT^2} \right) \right] - \frac{2}{\psi_\alpha} \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial T} \frac{dX_2^\alpha}{dT} - \\ & - \left(\frac{1}{\psi_\alpha} \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial X_2^\alpha} - \frac{1}{X_2^\alpha} \right) \left(\frac{dX_2^\alpha}{dT} \right)^2. \end{aligned} \quad (8.55)$$

Наклон dT/dX_2^ν и кривизну $d^2 T / (dX_2^\nu)^2$ границы $\nu / (\alpha + \beta)$ ($\nu = \alpha$ или β) можно получить из выражений для dX_2^ν / dT и $d^2 X_2^\nu / (dT)^2$, так как

$$dT/dX_2^\nu = (dX_2^\nu / dT)^{-1} \quad (8.56)$$

и

$$d^2 T / (dX_2^\nu)^2 = - d^2 X_2^\nu / (dT)^2 / (dX_2^\nu / dT)^3. \quad (8.57)$$

Некоторые замечания, касающиеся форм фазовых границ, можно сделать на основании уравнений (8.45) и (8.56). Во-первых, наклон dT/dX_2^ν примерно пропорционален функции стабильности ψ_ν . Он становится нулевым (граница горизонтальна), когда функция стабильности равна нулю, т.е. в критической точке фазы ν . Обычно почти горизонтальная фазовая граница соответствует фазе ν с малой стабильностью. Например, почти горизонтальная линия ликвидус имеет место в системах, в которых метастабильная область несмешиваемости может быть легко получена при небольшом переохлаждении. Более наклоненная фазовая граница

обычно соответствует фазе ν с большей стабильностью. Например, эвтектические системы с наклонными кривыми ликвидус характеризуют стабильные жидкие фазы.

Во-первых, когда границы фаз имеют общую точку ($X_2^\alpha = X_2^\beta$), они касаются в этой точке и имеют горизонтальную касательную. Следует отметить, что это свойство не применимо к пределам $X_2 = 0$ или 1; в этих случаях система (8.37) сингулярная. Касательная, однако, остается горизонтальной при конгруэнтном превращении стехиометрического состава [ср. с (8.51)].

8.8.3. Расчет границ вблизи некоторых инвариантных точек

В методе расчетов, описанных в общих чертах в 8.8.1 определение серий пар равновесных концентраций основано на знании одной пары равновесных точек. Эти исходные точки могут быть парой равновесных концентраций, определенных либо экспериментально, либо из предыдущих расчетов. Например, в эвтектической диаграмме трех фаз (жидкость, α , β) за исходные точки для расчета равновесия $\alpha - \beta$ можно принять равновесные составы α - и β -фаз при эвтектической температуре; они могут быть получены из расчета равновесий жидкость - α и жидкость - β .

Можно отметить, что в конечных точках концентрационного интервала ($X_2 = 0$ или 1) уравнения (8.45) и (8.46) нельзя использовать. В критической точке области несмешиваемости или в точке конгруэнтного превращения (т.е. точке плавления) соединения величина dX_2^ν/dT не определена и разложение в ряд (8.41) использовать нельзя. Но при необходимости расчета границ в этих точках, трудности можно обойти, заменив сингулярные точки непосредственно ближайшими с новыми равновесными составами, и снова применить обычные численные методы. Так будут получены необходимые уравнения.

Разбавленные растворы

Когда для чистого компонента 1 фазы α и β сосуществуют при температуре T_1^f , исходные равновесные точки выбираются на касательной к фазовым границам при бесконечном разбавлении компонента 2 и при температуре, близкой к T_1^f . Чтобы рассчитать их наклоны, отметим, что в уравнении (8.44а)

$$(\psi_\nu/X_1^\nu) X_2^\nu \rightarrow 0 = 1; \quad (\partial \ln \gamma_1^\nu / \partial T) X_2^\nu \rightarrow 0 = 0, \quad (8.58; 8.59)$$

где $\nu = \alpha$ или β ,

и

$$\Delta H_1^0(\alpha \rightarrow \beta) / [R (T_1^f)^2] = \Delta S_1^0(\alpha \rightarrow \beta) / (RT_1^f). \quad (8.60)$$

Следовательно, уравнение (8.44а) принимает вид

$$\left(\frac{dX_2^\beta}{dT}\right) X_2^\beta \rightarrow 0 - \left(\frac{dX_2^\alpha}{dT}\right) X_2^\alpha \rightarrow 0 + \frac{\Delta S_1^0(\alpha \rightarrow \beta)}{(RT_1^f)} = 0. \quad (8.61)$$

С учетом правила Лопиталья

$$(X_2^\beta/X_2^\alpha) X_2^\nu \rightarrow 0 = (dX_2^\beta/dX_2^\alpha) X_2^\nu \rightarrow 0 \quad (8.62)$$

уравнение (8.37б) дает

$$\left(\frac{dX_2^\beta}{dX_2^\alpha}\right)_{X_2^\nu \rightarrow 0} = \frac{\gamma_2^\infty(\alpha)}{\gamma_2^\infty(\beta)} \exp\left(-\frac{\Delta\mu_2^0(\alpha \rightarrow \beta)}{RT_1^t}\right), \quad (8.63)$$

где $\gamma_2^\infty(\nu)$ – коэффициент активности компонента 2 при бесконечном разбавлении. Комбинируя (8.61) и (8.63), получим

$$\left(\frac{dX_2^\alpha}{dT}\right)_{X_2^\alpha \rightarrow 0} = \frac{\gamma_2^\infty(\beta) (\Delta S_1^0(\alpha \rightarrow \beta) / (RT_1^t))}{\gamma_2^\infty(\beta) - \gamma_2^\infty(\alpha) \exp[-\Delta\mu_2^0(\alpha \rightarrow \beta) / (RT_1^t)]}, \quad (8.64a)$$

$$\left(\frac{dX_2^\beta}{dT}\right)_{X_2^\beta \rightarrow 0} = \frac{\gamma_2^\infty(\alpha) (\Delta S_1^0(\alpha \rightarrow \beta) / RT_1^t) \exp(-\Delta\mu_2^0(\alpha \rightarrow \beta) / RT_1^t)}{\gamma_2^\infty(\beta) - \gamma_2^\infty(\alpha) \exp[-\Delta\mu_2^0(\alpha \rightarrow \beta) / (RT_1^t)]}. \quad (8.64b)$$

Следует отметить, что $\gamma_2^\nu \exp[\mu_2^0(\nu) / (RT)]$ не зависит от стандартного состояния, выбранного для коэффициента активности компонента 2, так как

$$\mu_2^\nu = (\mu_2^0(\nu) + RT \ln \gamma_2^\nu) + RT \ln X_2^\nu. \quad (8.65)$$

Выберем одно и то же стандартное состояние для компонента 2 в фазах α и β :

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^0 + RT \ln \theta_2^\alpha X_2^\alpha, \quad (8.66a)$$

$$\mu_2^\beta = \mu_2^0 + RT \ln \theta_2^\beta X_2^\beta. \quad (8.66b)$$

В уравнениях (8.63) и (8.64) при этом исчезает $\Delta\mu_2^0(\alpha \rightarrow \beta)$, и в результате можно получить ряд более простых выражений. Например, уравнение (8.63) принимает вид

$$\frac{(dT/dX_2^\alpha)_{X_2^\alpha \rightarrow 0}}{(dT/dX_2^\beta)_{X_2^\beta \rightarrow 0}} = \frac{\theta_2^\infty(\alpha)}{\theta_2^\infty(\beta)}. \quad (8.67)$$

Мы вывели, что отношения наклонов линий ликвидус и солидус при $X_1 = 1$ равно отношению коэффициентов активности компонента 2 при бесконечном разбавлении в жидкой и твердой фазах. Рассмотрим, например, фазовую диаграмму Fe–C. Графит является стандартным состоянием для активности углерода как в жидкой, так и в твердой фазах. По рассмотрении рис. 8.17 можно заключить, что

$$\left(\frac{dT/dX_C^l}{dT/dX_C^s}\right)_{X_{Fe}=1} \approx \frac{1}{8}. \quad (8.68)$$

Следовательно,

$$(\theta_C^\infty(1) / \theta_C^\infty(8))_{1809 \text{ К}} \approx 0,125. \quad (8.69)$$

Читатель может убедиться, что этот результат отлично согласуется с выражением, предложенным в [8]:

$$\ln \gamma_C^\infty(8) = -5,04 + (12080/T), \quad (8.70)$$

$$\ln \gamma_C^\infty(1) = -2,2 + (3140/T). \quad (8.71)$$

Добавление растворенного вещества 2 изменяет точку плавления растворителя 1. При бесконечном разбавлении это изменение определяется наклоном линии ликвидус $(dT/dX_2^{\text{ж}})_{X_2 \rightarrow 0}$. Интересно проверить, имеется ли предел уменьшения температуры плавления, который не может обеспечить ни одно из растворенных веществ 2. Отметим, что уравнение (8.64б) можно переписать так:

$$\left(\frac{dT}{dX_2^{\text{ж}}}\right)_{X_2 \rightarrow 0} = \left(\frac{\theta_2^{\infty}(\text{ж})}{\theta_2^{\infty}(\text{тв})} - 1\right) \frac{R(T_{\text{пл.1}}^2)}{\Delta H_{\text{пл.1}}^0} \quad (8.72)$$

Коэффициенты активности всегда положительны, поэтому

$$\lim_{X_2^{\text{ж}} \rightarrow 0} (dT/dX_2^{\text{ж}}) = -R(T_{\text{пл.1}})^2 / \Delta H_{\text{пл.1}}^0 = -RT_{\text{пл.1}} / \Delta S_{\text{пл.1}}^0 \quad (8.73)$$

Этот предел зависит только от свойств растворителя. Например, для железа

$$\lim_{X_2^{\text{ж}} \rightarrow 0} (dT/dX_2^{\text{ж}}) = -(8314/7632) \cdot 1809 = -1970 \text{ К.} \quad (8.74)$$

Таким образом, добавление 1 % (ат.) любого растворенного вещества может понизить точку плавления железа не более, чем на 20 °С.

Ясно, что уравнения (8.70)–(8.74) справедливы для понижения температуры превращения любой, а не только жидкой фазы.

Критическая точка области расслоения

В критической точке бинарной области расслоения справедливо

$$\partial^2 G / \partial X_2^2 = \partial^3 G / \partial X_2^3 = 0. \quad (8.75)$$

Переходя к парциальным мольным избыточным энтальпии и энтропии и исключая критическую температуру T_C , получаем из (8.75) для раствора критического состава X_2^C :

$$\frac{\partial H_2^E}{\partial X_2} \left(\frac{\partial^2 S_2^E}{\partial X_2^2} + \frac{R}{X_2} \right) = \frac{\partial^2 H_2^E}{\partial X_2^2} \left(\frac{\partial S_2^E}{\partial X_2} - \frac{R}{X_2} \right). \quad (8.76)$$

Решив это уравнение относительно X_2^C , получим

$$T_C = \frac{\partial H_2^E / \partial X_2}{(\partial S_2^E / \partial X_2) - (R/X_2)}. \quad (8.77)$$

Но мы можем рассчитать координаты критической точки, исходя из того, что (8.76) эквивалентно выражению

$$(\partial T_C / \partial X_2)_C = 0. \quad (8.78)$$

где T_C выражается уравнением (8.77). Следовательно, для удобства вычислений T_C можно рассматривать как функцию X_2 , определяемую уравнением (8.77), тогда состав X_2^C соответствует экстремуму этой функции.

Использование прямого метода требует, чтобы исходные составы X_2^α и X_2^β имели разные величины. Пара таких составов может быть определена при температуре близкой к критической (например, отличающейся от T_C на 1 К) с помощью следующего приближенного соотношения

$$(X_2^\beta - X_2^C)^2 = (X_2^C - X_2^\alpha)^2 = \left\{ 6 [R(X_1^{-1} + X_2^{-1}) - \partial^2 S^E / \partial X_2^2] [2RT(X_1^{-3} + X_2^{-3}) + \partial^4 G^E / \partial X_2^4]^{-1} \right\} X_2 = X_2^C \quad (T_C - T). \quad (8.79)$$

$$T = T_C$$

Эта оценка получена путем аппроксимации энергии Гиббса раствора вблизи критической точки основными членами разложения в ряд Тейлора по температуре и составу. Значения X_2^α и X_2^β , найденные таким образом, становятся исходными точками для итерации методом Ньютона–Рафсона. Они определяют более точные значения равновесных составов при одной температуре. Это – исходные точки для расчета прямым методом фазовой границы области расслоения.

Конгруэнтное превращение соединения

В точке конгруэнтного превращения стехиометрического соединения β (рис. 8.20), $dT/dX_2^\alpha = 0$. Вторую производную можно определить дифференцируя (8.50) или используя уравнения (8.52) и (8.57). В результате получим

$$\left(\frac{d^2 T}{d(X_2^\alpha)^2} \right)_{T=T(\alpha \rightarrow \beta)} = \frac{\psi_\alpha R (T(\alpha \rightarrow \beta))^2}{X_1^\beta X_2^\beta (\Delta H^0 - H^E(\alpha))} =$$

$$= \frac{T(\alpha \rightarrow \beta)}{\Delta H(\alpha \rightarrow \beta)} \left(\frac{\partial^2 G(\alpha)}{\partial (X_2^\alpha)^2} \right)_{X_2^\alpha = X_2^\beta}, \quad (8.80)$$

где ΔH^0 – стандартная энтальпия образования соединения по реакции (8.47), а $\Delta H(\alpha \rightarrow \beta)$ – энтальпия перехода α в β (из смеси α того же состава, что и β).

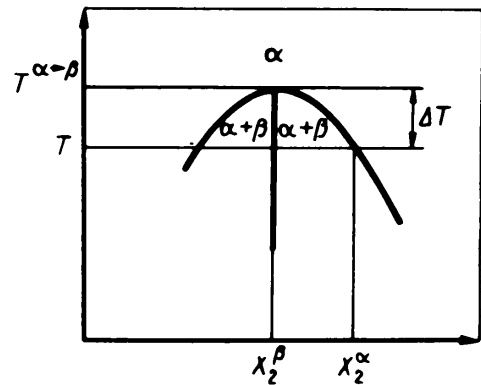


Рис. 8.20. Фазовые границы вблизи точки конгруэнтного превращения соединения

Вблизи точки конгруэнтного перехода (т.е. пренебрегая членами, содержащими $X_2^\alpha - X_2^\beta$ в третьей степени) получим

$$\Delta T = T(\alpha \rightarrow \beta) - T = - \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 T}{d(X_2^\alpha)^2} \right)_{T=T(\alpha \rightarrow \beta)} (X_2^\alpha - X_2^\beta)^2 \quad (8.81)$$

или

$$(X_2^\alpha - X_2^\beta)^2 = -2 \frac{\Delta T}{T^{\alpha \rightarrow \beta}} \frac{\Delta H(\alpha \rightarrow \beta)}{[\partial^2 G(\alpha) / \partial (X_2^\alpha)^2]_{X_2^\alpha = X_2^\beta}} \quad (8.82a)$$

Последнее выражение можно переписать в виде

$$(X_2^\alpha - X_2^\beta)^2 = -2DT \Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)} / [\partial^2 G^{(\alpha)} / \partial (X_2^\alpha)^2] X_2^\alpha = X_2^\beta. \quad (8.826)$$

Как и в случае области расслоения вблизи критической точки, значение X_2^α , полученное с помощью уравнений (8.82) для произвольного DT , становится исходной точкой итерации по методу Ньютона–Рафсона, которая в свою очередь определяет исходную точку прямого метода.

8.8.4. Пример применения численных методов

Пример расчета фазовой диаграммы показан на рис. 8.21 для системы Al–Zn. Эта система имеет эвтектику, эвтектоид и область несмешиваемости. Из анализа разных данных были выбраны следующие параметры для жидкости и фаз α и β [10]:

$$G^E(\text{ж}) = X_{\text{Al}} X_{\text{Zn}} 13598 [1 - (T/1625)], \quad (8.83)$$

$$G^E(\alpha) = X_{\text{Al}} X_{\text{Zn}} (13179 X_{\text{Al}} + 9623 X_{\text{Zn}}) [1 - (T/4000)], \quad (8.84)$$

$$G^E(\beta) = X_{\text{Al}} X_{\text{Zn}} 21757 [1 - (T/4000)]. \quad (8.85)$$

В дополнение $\Delta \mu^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)}$ для каждого компонента были оценены следующим образом

$$\Delta \mu_{\text{Al}}^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)} = 502, \quad (8.86)$$

$$\Delta \mu_{\text{Zn}}^{\circ(\alpha \rightarrow \beta)} = -3180 + 2,9 T. \quad (8.87)$$

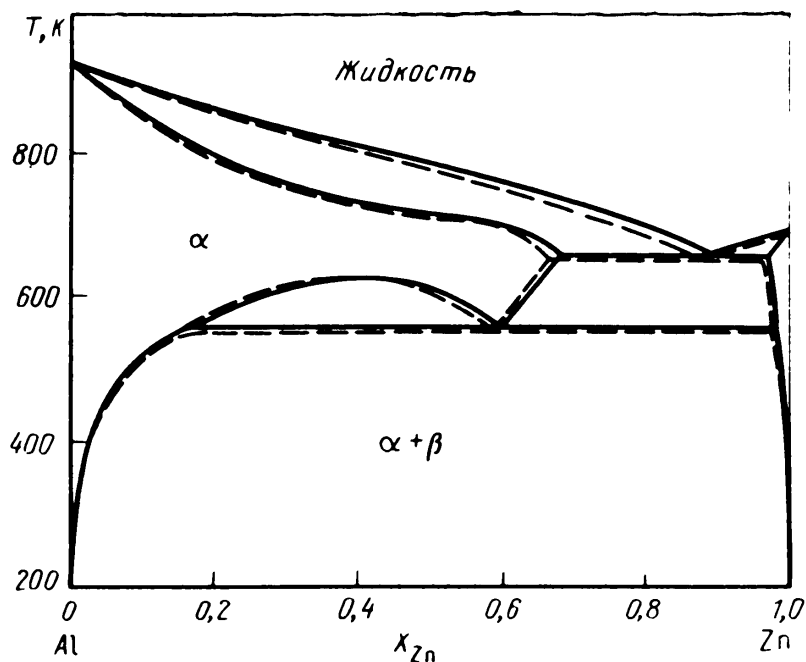


Рис. 8.21. Фазовая диаграмма системы Al–Zn. Штриховая диаграмма, построенная Халпгреном и др. [1], дана в сравнении с построенной компьютером [8]

В настоящее время имеются более правильные оценки [11]; однако из-за малого концентрационного интервала стабильности фазы β фазовые границы не очень чувствительны к изменениям оценок (8.86) и (8.87). Расчетная диаграмма согласуется в пределах экспериментальной погрешности с предложенной Хансеном и Андерко [12] на основе экспериментальных определений. Общее машинное время для расчетов на компьютере "Univac 1108" университета Карнеги-Медлон было порядка 10 с [9] (но следует помнить при оценке расчетного времени, что разные компьютеры работают с разной скоростью).

8.8.5. Расчет термодинамических параметров фазы

Численные расчеты, которые мы обсуждали до сих пор, касались составов двух фаз в условиях равновесия между ними с предположением, что их термодинамические свойства (например, G^M или H^M) известны. Часто не менее важна обратная проблема: границы фаз известны, а термодинамические свойства – нет. Их можно определить следующим образом.

Рассмотрим систему уравнений (8.37). Если допустить, что обе фазы α и β представляют собой регулярный раствор, то требуется определить только два параметра: Ω^α и Ω^β . Два равновесных состава при одной и той же температуре T дают два линейных уравнения по отношению к Ω^α и Ω^β [так как $\ln \gamma_i = -\Omega/RT(1 - X_i)^2$], из которых можно найти значения двух необходимых параметров.

Уравнения (8.37) можно также решить при других температурах. Если при этом получают сопоставимые значения Ω^α и Ω^β , то предположение о регулярности растворов для фаз α и β приемлемо. Если величины Ω^α и Ω^β не сопоставимы, допущение не приемлемо, и требуется обычно большее количество параметров, чтобы описать термодинамические свойства этих фаз [13].

Можно попробовать допущение квазирегулярных растворов, субрегулярных растворов, более общих форм полиномов или многие другие разновидности формализма (см. раздел 8.7.2). При определенном количестве параметров выбор желаемого формализма для решения уравнений (8.37) при заданном наборе температур не имеет значения. Однако значимость результатов требует проверки.

В общем случае нельзя определить заранее число параметров, необходимых для описания свойств фазы. Необходимы методы статистического анализа. Например, сначала выбирают минимальное число параметров и определяют их значения с помощью множественного регрессионного анализа. Результаты расчета можно сравнить с исходными данными и статистически оценить уровень значимости согласования. Если этот уровень окажется слишком низким, вводят дополнительные параметры и процедуру повторяют. Расчет заканчивают, когда согласование можно считать удовлетворительным.

Очевидно, что если границы фаз известны только для малых концентрационных и температурных интервалов (например, в связи с малым интервалом стабильности), то обычно нельзя надежно определить свойства фазы при существенно отличающихся температурах и концентрациях. Экстраполяции при этом можно рассматривать в лучшем случае как приближенные оценки.

Нужно также отметить, что часто исследователь имеет в своем распоряжении отрывочную информацию о границах двух фаз и свойствах отдельных фаз (например, данные по активности) и что эта информация содержит экспериментальную погрешность. Например, при использовании уравнений (8.37) X_2^α и X_2^β могут быть либо неизвестными, либо точками в определенном концентрационном интервале. Задача состоит в том, чтобы определить параметры, которые наилучшим образом описывают имеющуюся информацию и обеспечивают удовлетворительную интерполяцию и экстраполяцию фазовых границ. В общем виде эта задача достаточно сложна, однако для ее решения можно применить разные мощные средства такие, как симплекс-метод.

8.9. ЗАДАЧИ

1. Система $A-B$ идеальна как в жидких, так и твердых фазах. A плавится при 1500 К с теплотой плавления 14644 Дж/моль; $C_p^{(ж)} - C_p^{(тв)}$ приблизительно постоянна и равна 4,6 Дж/моль. B плавится при 2300 К с неизвестной теплотой плавления; $C_p^{(ж)}$ принимается равной $C_p^{(тв)}$. При охлаждении жидкого раствора состава $X_B = 0,22$, первые твердые кристаллы появляются при 1700 К. Рассчитать теплоту плавления B , отвечающую этим исходным данным и допущениям.

2. A и B образуют эвтектику. Точки плавления A и B равны 1400 и 1000 К, а их теплоты плавления равны 13400 и 10460 Дж/моль. При 1200 К растворимость B в твердом A $X_B^{тв} = 0,05$, а в жидком A она равна $X_B^{ж} = 0,40$. Оценить активности A и B при концентрации $X_B^{ж} = 0,70$ и температурах 1200 и 1600 К. Обосновать полученные оценки.

3. На рис. 8.8 показана фазовая диаграмма $Au-Ni$. Термодинамические свойства чистых компонентов: золота — $T_{пл} = 1336$ К, $\Delta H_{пл}^0 = 12500$ Дж/моль, $\Delta C_p^{(тв \rightarrow ж)} = 5,61 - 5,19 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(К·моль); никеля — $T_{пл} = 1726$ К, $\Delta H_{пл}^0 = 17600$ Дж/моль, $\Delta C_p^{(тв \rightarrow ж)} = 13,39 - 7,53 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(К·моль). Из данных об активности в твердом состоянии и координат критической точки в области несмешиваемости вытекает следующая оценка энергии Гиббса твердой фазы:

$$G_m^{E(тв)} = X_{Au} X_{Ni} (24140 X_{Au} + 38280 X_{Ni} - 14230 X_{Au} X_{Ni}) [1 - (T/2660)] \text{ Дж.}$$

Принять, что избыточная энергия Гиббса жидкого раствора может быть приблизительно выражена уравнением

$$G_m^{E(ж)} = X_{Au} X_{Ni} (\alpha X_{Au} + \beta X_{Ni}).$$

а. Изобразить кривые энергии Гиббса твердой и жидкой фаз при 1000 К и 1300 К. Изобразить также активность Ni во всем концентрационном интервале при тех же температурах.

б. Оценить параметры α и β по положению минимума на линиях солидус и ликвидус ($X_{Ni} = 0,42$, $T = 1223$ К).

4. A и B имеют ничтожно малую взаимную растворимость в твердом состоянии и на их фазовой диаграмме имеется эвтектическое превращение. Принять, что жидкая фаза квазирегулярна и при 1 ат описывается уравнением

$$G_m^{E(ж)} = X_A X_B 2090 [1 - (T/3000)] \text{ Дж.}$$

Характеристики чистых компонентов: A —

$$T_{пл} = 1500 \text{ К, } \Delta H_{пл}^0 = 15060 \text{ Дж/моль, } \Delta C_p^{(тв \rightarrow ж)} = 0,$$

B —

$$T_{пл} = 1200 \text{ К, } \Delta H_{пл}^0 = 11090 \text{ Дж/моль, } \Delta C_p^{(тв \rightarrow ж)} = 0.$$

а. Начертить фазовую диаграмму системы $A-B$ при 1 атм. Обратит особое внимание на определение координат эвтектической точки.

б. Повторить расчет фазовой диаграммы при давлении 10 атм. Допустить, что молярные объемы твердых A и B в точках их плавления равны соответственно 8,6 и 9,5 см³/моль. В жидком состоянии $V_m^{(ж)} = (9 X_A + 10 X_B + 0,5 X_A X_B)$ см³. Пренебречь влиянием коэффициентов расширения и сжимаемости.

5.а. Фазовая диаграмма $Na-Rb$ имеет эвтектический переход и ничтожно малые растворимости в твердых фазах [1]. Координаты эвтектической точки: $T =$

= 268,65 К, $X_{Rb} = 0,821$. Допуская существование субрегулярного раствора [уравнение (7.41)], рассчитать коэффициенты для этого формализма.

б. При 320 К определено, что линии ликвидус соответствует концентрация $X_{Rb} = 0,55$. Согласуется ли этот результат с формализмом, принятым выше? Можно ли достигнуть согласования расчета с экспериментом с помощью параметра τ , т.е. принимая $G_m^E(j) = X_1 X_2 (A_{2,1} X_1 + A_{1,2} X_2) [1 - (T/\tau)]$? Для Na:

$$T_{пл} = 371,0 \text{ К}, \Delta H_{пл}^0 = 2600 \text{ Дж/моль}, \Delta C_p^{(ТВ \rightarrow ж)} \approx 0;$$

для Rb:

$$T_{пл} = 312,64 \text{ К}, \Delta H_{пл}^0 = 2190 \text{ Дж/моль}, \Delta C_p^{(ТВ \rightarrow ж)} \approx 0.$$

6. На фазовой диаграмме Cu–Pb имеется монотектическое превращение [1]. Область несмешиваемости в жидкой фазе имеет критическую точку при 1253 К и $X_{Pb} \cong 0,35$. При монотектической температуре 1227 К границы области несмешиваемости: $X_{Pb} = 0,147$ и $X_{Pb} \approx 0,67$. Практически нет взаиморастворимости в твердом состоянии. Для выражения термодинамических свойств жидкой фазы предложен следующий формализм [уравнение (7.42)]: $G_m^E(j) = X_1 X_2 (A_{2,1} X_1 + A_{1,2} X_2 + A_{2,2} X_1 X_2)$, где Cu \equiv 1, Pb \equiv 2.

а. Из асимметрии области несмешиваемости определить параметр $A_{2,2}$ [используя уравнения (3.64) или (3.70)].

б. Рассчитать величины двух других параметров $A_{2,1}$ и $A_{1,2}$ по координатам критической точки.

в. Начертить как можно точнее кривые энергии Гиббса твердой и жидкой фаз при 1227 К.

7. На фазовой диаграмме Co–Cu имеется перитектическое превращение. В твердой фазе наблюдается область несмешивания, границы которой характеризуются концентрациями $X_{Cu} = 0,164$ и $X_{Cu} \approx 0,91$ при перитектической температуре 1385 К [1]. Принять субрегулярный раствор для твердой фазы, рассчитать параметры этого формализма [уравнение (7.41)]; в уравнениях (7.44) и (7.45) $A_{2,2} = 0$.

На базе приведенных данных и принятого формализма, определить состав и температуру метастабильной критической точки. Согласуются ли эти результаты с фазовой диаграммой в работе Халлтгрена и др. [1]?

8. Вывести уравнение (8.80).

9. На рис. 8.18 представлена фазовая диаграмма системы Ga–Sb. Жидкую фазу можно принять за регулярную; ее мольная энтальпия смешения равна -1050 Дж при $X_{Ga} = X_{Sb} = 0,5$. Теплота плавления Sb равна 19660 Дж/моль.

а. Начертить кривые энергии Гиббса в зависимости от X_{Sb} при $T = 900$ К.

б. Построить (по точкам) график зависимости активности Sb от X_{Sb} при 900 К, принимая за стандартное состояние чистого расплава.

в. Оценить ΔG^0 – стандартную энергию Гиббса образования GaSb при 985 К по реакции $Ga(j) + Sb(j) = GaSb(\beta)$.

10. Поведение углерода в жидком железе при 1560 °С характеризуется следующими уравнениями: $\ln \gamma_C = -0,37 + 7 X_C + 11,7 X_C^2$ и $H_C^E = 22,6 + 62,8 X_C + 72,17 X_C^2$ кДж, в которых за стандартное для углерода принято состояние чистого графита. Рассчитать наклон границы жидкость – графит при 1560 °С и сравнить его с наклоном кривой, приведенной на рис. 8.17.

11. Пренебрегая растворимостью В в твердом А, рассчитать как можно точнее наклон линии ликвидус системы А–В при $X_B = 0$. Сравнить полученный результат с наклонами, имеющими место в шести таких фазовых диаграммах, взятых из литературы, например, [1]. По возможности выбрать компоненты А с существенно разными температурами и энтропиями плавления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Am. Soc. Metals, Metals Park, OH, 1973.
2. C. D. Thurmond, *J. Phys. Chem.* **57**, 827 (1953).
3. O. Kubaschewski, *Trans. Brit. Cer. Soc.* **60**, 67 (1961).
4. P. Duwez, private communication (1963) to W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*. Pergamon, 1967, Vol. 2.
5. P. S. Rudman, *Thermodynamic Analysis and Synthesis of Phase Diagrams, I, Advances in Materials Research*. Interscience, New York, 1969, Vol. 4.
6. L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer Calculations of Phase Diagrams*. Academic, New York, 1970.
7. C. H. P. Lupis and H. Gaye, *Proceedings of a Symposium Held at Brunel University and the National Physical Laboratory, July 1971* (O. Kubaschewski, ed.). Her Majesty's Stationery Office, London, 1972, pp. 469–482.
8. H. Gaye and C. H. P. Lupis, *Scr. Met.* **4**, 685–692 (1970).
9. H. Gaye and C. H. P. Lupis, *Met. Trans. A* **6**, 1049–1056 (1975).
10. H. Gaye, Ph.D. thesis, Carnegie-Mellon University, 1971.
11. L. Kaufman, *Proceedings of a Symposium Held at Brunel University and the National Physical Laboratory, July 1971* (O. Kubaschewski, ed.). Her Majesty's Stationery Office, London, 1972, pp. 373–402.
12. M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill, New York, 1958.
13. R. Hiskes and W. A. Tiller, *Mater. Sci. Eng.* **2**, 320–330 (1967–1968); **4**, 163–184 (1969).
14. D. J. Wilde, *Optimum Seeking Methods*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1964.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- P. Gordon, *Principles of Phase Diagrams in Materials Systems*. McGraw-Hill, New York, 1968.
- A. Prince, *Alloy Phase Equilibria*. Elsevier, New York, 1966.
- F. N. Rhines, *Phase Diagrams in Metallurgy*. McGraw-Hill, New York, 1956.
- A. M. Alper, ed., *Phase Diagrams: Materials Science and Technology. Vol. 1—Theory, Principles and Techniques of Phase Diagrams*. Academic, New York, 1970.
- W. Hume-Rothery, J. W. Christian, and W. B. Pearson, *Metallurgical Equilibria Diagrams*. Institute of Physics, London, 1952.
- G. C. Carter, ed., *Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics*. Nat. Bur. of Standards Special Publ. 496, Washington, DC, 1978, 2 vols. Proceedings of a workshop held at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, January 10–12, 1977. An excellent source of information for phase diagram compilation activities, experimental methods, and computational techniques.
- R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, and D. D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Am. Soc. Metals, Metals Park, OH, 1973. Provides both activity data and phase diagrams.
- M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 1958.
- R. P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*. McGraw-Hill, New York, 1965.
- F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys, Second Supplement*. McGraw-Hill, New York, 1969.

- F. A. Shunk, *Constitution of Alloys*, a series of reports continuing the Hansen series. Part 1, May 1968; Part 2, May 1969; Part 3, May 1970; available from the Illinois Institute of Technology, Chicago.
- W. G. Moffatt, ed., *Handbook of Binary Phase Diagrams*. Business Growth Services, General Electric Co., Schenectady, NY, 1976. Two volumes, loose-leaf compilation with periodic updating. Complements the Hansen–Elliott–Schunk series.
- J. F. Elliott, M. Gleiser, and V. Ramakrishna, *Thermochemistry for Steelmaking*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1963, Vol. 2.
- E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*. Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1964; 1st suppl., 1969; 2nd suppl., 1975.

Г л а в а 9. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ РАЗБАВЛЕННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

В гл. 7 были представлены разные аналитические выражения, описывающие концентрационные зависимости термодинамических свойств бинарных растворов. Важность таких выражений для сбора и дальнейшего использования данных, интерполяции и экстраполяции результатов (гл. 7), расчета границ фаз на диаграммах состояний (гл. 8) вполне очевидны. Двухмерные диаграммы не могут отобразить концентрационную зависимость свойств многокомпонентных растворов, в связи с чем необходимы аналитические выражения. В данной главе основное внимание будет обращено на формализм параметров взаимодействия в разбавленных растворах. Общие сведения об этом формализме для двухкомпонентных смесей были даны в 7.1. Удобство такого подхода должно быть еще более очевидным в случае многокомпонентных растворов. Однако перед рассмотрением параметров взаимодействия целесообразно обобщить законы Рауля и Генри для многокомпонентных растворов.

9.1. ЗАКОНЫ РАУЛЯ И ГЕНРИ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Для раствора, содержащего m компонентов, выберем в качестве независимых переменных мольные доли X_2, X_3, \dots, X_m растворенных веществ 2, 3, ..., m (обозначая растворитель номером 1). Как и в случае бинарной системы раствор считается идеальным в данном концентрационном интервале, если в этом интервале активность одного из компонентов пропорциональна его мольной доле. Мы увидим, что в соответствии с уравнением Гиббса–Дюгема это приводит к пропорциональности активностей других компонентов их мольным долям. Для растворителя 1 в идеальном растворе многомерный график зависимости активности a_1 от мольных долей X_2, X_3, \dots, X_m , дает гиперплоскость уравнения $a_1 = X_1$ (или $a_1 = 1 - X_2 - X_3 - \dots - X_m$). Для реального раствора формулировка закона Рауля исходит из того, что касательная гиперплоскость к поверхности, отображающей активность a_1 , в точке $X_1 = 1$ (или $X_2 = X_3 = \dots, X_m = 0$) совпадает с гиперплоскостью для идеального смешения. Это может быть выражено уравнениями, аналогичными (6.47) и (6.50) для бинарных смесей:

$$(\partial \ln a_i / \partial X_j)_{X_1 \rightarrow 1} = -1 \text{ для } j = 2, 3, \dots, m \quad (9.1)$$

или

$$(\partial \ln \gamma_i / \partial X_j)_{X_1 \rightarrow 1} = 0 \text{ для } j = 2, 3, \dots, m. \quad (9.2)$$

Отметим, что частные производные в (9.1) или (9.2) характеризуют двойную систему $1 - j$. Таким образом, обобщение закона Рауля для многокомпонентных растворов не дает новой информации.

Закон Рауля безусловно выполняется при $X_1 = 1$; закон же Генри применим для описания поведения элемента с очень низкой концентрацией в растворе любого произвольного состава по отношению к другим элементам. Другими словами,

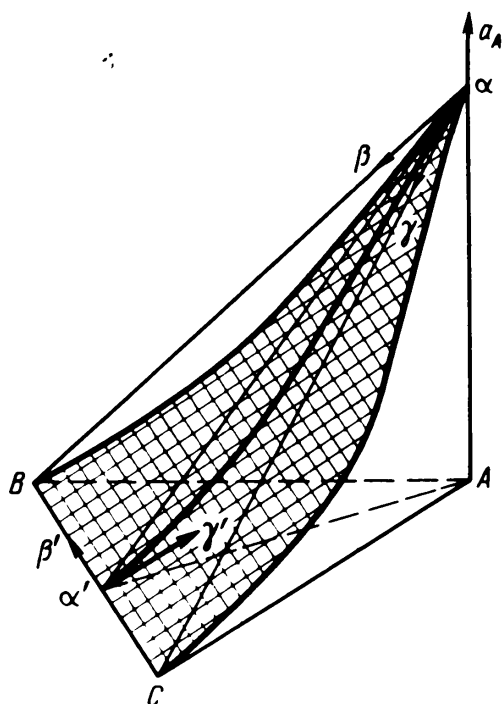


Рис. 9.1. Графическая иллюстрация законов Рауля и Генри для тройной системы. Закон Рауля изображается в точке α касательной плоскостью $\alpha\beta\gamma$, которая совпадает с плоскостью αBC для случая идеального смешения. Закон Генри изображается в любой точке α' на BC касательной плоскостью $\alpha'\beta'\gamma'$, которая включает прямую BC и не является горизонтальной или вертикальной

для i -того элемента закон Генри определяется в любой данной точке α' , где X_i и a_i равны нулю (см. рис. 9.1).

Этот закон может быть представлен следующими уравнениями:

$$(\partial a_i / \partial X_i)_{\alpha'} = \text{конечное значение, отличное от нуля}, \quad (9.3a)$$

$$(\partial a_i / \partial X_j)_{\alpha'} = 0 \text{ для } j = 2, 3, \dots, m, j \neq i. \quad (9.3b)$$

В отличие от закона Рауля из условия применимости закона Генри для бинарных растворов не следует его справедливость для многокомпонентных систем. Геометрическая интерпретация как закона Рауля, так и закона Генри для тройных систем дана на рис. 9.1.

Из уравнений (9.3a) и (9.3b) непосредственно следует:

$$(X_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j})_{\alpha'} = 0 \text{ для } j = 2, 3, \dots, i, \dots, m. \quad (9.4)$$

Из уравнения Гиббса–Дюгема

$$X_1 d \ln \gamma_1 + \sum_{i=2}^m X_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (9.5)$$

очевидно, что если растворенные вещества 2, 3, ..., m подчиняются закону Генри в точке $X_1 = 1$, то растворитель 1 подчиняется закону Рауля. В специальном случае закона Генри первого порядка добавляется ограничение, что каждая производная $(\partial \ln \gamma_i / \partial X_j)_{\alpha}$ имеет конечное значение.

9.2. РАЗБАВЛЕННЫЕ ТРОЙНЫЕ РАСТВОРЫ

Перед тем, как рассмотреть многокомпонентные растворы, для большей ясности дадим представления о параметрах взаимодействия в тройных системах.

9.2.1. Аппроксимация ряда полиномом

Как и в случае бинарных систем (см. 7.1), многочлены являются наиболее широко используемыми аналитическими функциями для описания интегральных и парциальных мольных избыточных величин. Теоретическим обоснованием применения этих многочленов для разбавленных растворов можно считать предполагаемое существование разложения в ряд Тейлора. При разложении около точки бесконечного разбавления ряд можно записать в виде функции мольных долей компонентов X_2 и X_3 :

$$\begin{aligned}
 Y = & (Y)_{X_1 \rightarrow 1} + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_2}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_3}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_3 + \frac{1}{2!} \left[\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial X_2^2}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_2^2 + \right. \\
 & + 2\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial X_2 \partial X_3}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_2 X_3 + \left.\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial X_3^2}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_3^2\right] + \dots + \\
 & + \frac{1}{n!} \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial X_2}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_3}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_3\right]^{(n)} + \dots, \quad (9.6)
 \end{aligned}$$

где последний член обозначает

$$\begin{aligned}
 & \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial X_2}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_3}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_3\right]^{(n)} = \left(\frac{\partial^n Y}{\partial X_2^n}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_2^n + \dots \\
 & \dots + \frac{n!}{(n-i)!i!} \left(\frac{\partial^n Y}{\partial X_2^{n-i} \partial X_3^i}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_2^{n-i} X_3^i + \dots + \left(\frac{\partial^n Y}{\partial X_3^n}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_3^n. \quad (9.7)
 \end{aligned}$$

Ряд разложения может также быть записан с остатком:

$$Y = (Y)_{X_1 \rightarrow 1} + \sum_{k=1}^n \frac{1}{k!} \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial X_2}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_3}\right)_{X_1 \rightarrow 1} X_3\right]^{(k)} + R_n \quad (9.8)$$

где

$$R_n = \frac{1}{(n+1)!} \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial X_2}\right)_{\xi X_2, \xi X_3} X_2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_3}\right)_{\xi X_2, \xi X_3} X_3\right]^{(n+1)} \quad (9.9)$$

и $0 < \xi < 1$.

Если оцененная экспериментально ошибка в определении Y равна ΔY , то остаток R_n в (9.8) для некоторого n может оказаться пренебрежимо малым, и

$$R_n < \Delta Y. \quad (9.10)$$

Для фиксированного n (например, $n = 2$) R_n уменьшается с увеличением разбавления раствора. Величина R_n зависит также от значений производных Y и отражает силу взаимодействий элементов в растворе.

Таким образом, для сравнимых экспериментальных погрешностей свойства растворов с меньшим разбавлением и с большими отклонениями от идеальности лучше описываются многочленами более высоких порядков.

9.2.2. Применение к $\ln \gamma_2$; параметры энергии Гиббса

В начале необходимо отметить, что принятие аналитического уравнения для описания любого термодинамического свойства влечет за собой появление определенных выражений для других свойств, получаемых благодаря соответствующим термодинамическим соотношениям. Например, аналитическое выражение для коэффициента активности одного из растворенных веществ дает с использованием уравнения Гиббса – Дюгема определенные аналитические выражения для коэффициентов активности растворителя и других растворенных веществ. Кроме того, соотношение между интегральными и парциальными величинами приводит к уравнению для энергии Гиббса раствора, а соответствующие производные по температуре и давлению дают такие свойства как энтропия, энтальпия и объем. Применение аналитического описания поведения растворенного вещества, а не растворителя или раствора в целом оправдано тем, что в общем случае мы непосредственно в эксперименте изучаем именно растворенное вещество. Действительно, большая часть наиболее надежных данных относится к растворенным металлоидам (C, O, S, N, ...). Отчасти это объясняется тем, что в промышленных условиях очень важен контроль их концентрации в расплавах, а кроме того, активности этих компонентов относительно легко измеряются при изучении равновесия расплава с соответствующей газовой фазой ($H_2 - CH_4$, $CO - CO_2$, $H_2 - H_2O$, $H_2 - H_2S$, N_2 , ...).

Тождество функции Y в 9.2.1 с $\ln \gamma_2$ подразумевает наличие ряда разложения Тейлора для $\ln \gamma_2$, т.е. существование всех частных производных $\ln \gamma_2$ по X_2 и X_3 . В предыдущем разделе было показано, что присутствие члена $\ln \gamma_2^\infty$ (который является производной нулевого порядка) эквивалентно выполнимости закона Генри нулевого порядка. Аналогично было отмечено, что для металлических растворов закон Генри первого порядка (устанавливающий существование производной первого порядка) всегда выполняется. Принятие разложения $\ln \gamma_2$ в ряд Тейлора можно, следовательно, рассматривать как эквивалент допущению выполнимости закона Генри любого порядка (нулевого, первого, ..., n -ного), другими словами, обобщенного закона Генри для состава раствора $X_1 = 1$.

Бесконечный ряд разложения $\ln \gamma_2$ имеет вид

$$G_2^E / (RT) = \ln \gamma_2 = \sum_{n_2, n_3=0}^{\infty} J_{n_2, n_3}^{(2)} X_2^{n_2} X_3^{n_3} \quad (9.11)$$

или

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & J_{0,0}^{(2)} + J_{1,0}^{(2)} X_2 + J_{0,1}^{(2)} X_3 + J_{2,0}^{(2)} X_2^2 + \\ & + J_{1,1}^{(2)} X_2 X_3 + J_{0,2}^{(2)} X_3^2 + \dots \end{aligned} \quad (9.12)$$

$J_{0,0}^{(2)}$ – значение $\ln \gamma_2$ в бесконечно разбавленном по всем компонентам растворе ($\ln \gamma_2^\infty$).

При вычислении производной

$$J_{1,0}^{(2)} = (\partial \ln \gamma_2 / \partial X_2)_{X_1 \rightarrow 1} \quad (9.13)$$

принимают $X_3 = 0$, и, таким образом, $J_{1,0}^{(2)}$ является бинарным параметром. Его можно рассматривать как параметр самовзаимодействия $\epsilon_2^{(2)}$ (см. рис. 7.1).
Параметр

$$J_{0,1}^{(2)} = (\partial \ln \gamma_2 / \partial X_3)_{X_1 \rightarrow 1} \quad (9.14)$$

является характеристикой тройной системы и описывает влияние компонента 3 на поведение компонента 2. Он обозначается через $\epsilon_2^{(3)}$ (читается "эпсилон 3 на 2")

$$\epsilon_2^{(2)} = (\partial \ln \gamma_2 / \partial X_3)_{X_1 \rightarrow 1} \quad (9.15)$$

Несомненно, что параметры взаимодействия чрезвычайно важны для термодинамических расчетов. Они были впервые введены Вагнером [1] и в дальнейшем широко использованы в работах Чипмана и др. [2]. Отметим, что ни нижний, ни верхний индексы ϵ не могут быть отнесены к растворителю 1. Последний представляет собой среду, где происходит взаимодействие компонентов 2 и 3. Конечно, ϵ будет разным в разных растворителях.

Коэффициенты $J_{2,0}^{(2)}$, $J_{1,1}^{(2)}$ и $J_{0,2}^{(2)}$ являются параметрами взаимодействия второго порядка (для каждого из них сумма нижних индексов равна двум). Введенные Люписом и Эллиотом [3, 4], они обозначаются символом ρ . $J_{2,0}^{(2)}$ — бинарный параметр взаимодействия $\rho_2^{(2)}$, а $J_{1,1}^{(2)}$ и $J_{0,2}^{(2)}$ — тройные параметры взаимодействия, обозначаемые соответственно $\rho_2^{(2,3)}$ и $\rho_2^{(3)}$.

Таким образом, ряд разложения $\ln \gamma_2$ может быть записан в виде

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty + \epsilon_2^{(2)} X_2 + \epsilon_2^{(3)} X_3 + \rho_2^{(2)} X_2^2 + \rho_2^{(2,3)} X_2 X_3 + \\ + \rho_2^{(2)} X_3^2 + \dots \end{aligned} \quad (9.16)$$

Аналогично для компонента 3

$$G_3^E / (RT) = \ln \gamma_3 = \sum_{n_2, n_3=0}^{\infty} J_{n_2, n_3}^{(3)} X_2^{n_2} X_3^{n_3} \quad (9.17)$$

или

$$\begin{aligned} \ln \gamma_3 = \ln \gamma_3^\infty + \epsilon_3^{(2)} X_2 + \epsilon_3^{(3)} X_3 + \\ + \rho_3^{(2)} X_2^2 + \rho_3^{(2,3)} X_2 X_3 + \rho_3^{(3)} X_3^2 + \dots \end{aligned} \quad (9.18)$$

Заметим, что в параметре J нижний индекс обозначает элемент, который "добавлен", а верхний — относится к растворенному веществу, поведение которого изучается. В противоположность этому для параметров взаимодействия ϵ и ρ нижние и верхние индексы играют обратную роль. Первое обозначение более удобно для практики, чем второе, когда приходится иметь дело с параметрами взаимодействия высоких порядков (и, как мы увидим, в случае нескольких компонентов), но не менее удобно при использовании параметров только первого и второго порядков (ϵ и ρ).

$\ln \gamma_1$ и G_1^E также можно разложить в ряд Тейлора

$$G_1^E / (RT) = \ln \gamma_1 = \sum_{n_2, n_3=0}^{\infty} J_{n_2, n_3}^{(1)} X_2^{n_2} X_3^{n_3}, \quad (9.19)$$

$$G_m^E / (RT) = \sum_{n_2, n_3=0}^{\infty} \Phi_{n_2, n_3} X_2^{n_2} X_3^{n_3}. \quad (9.20)$$

Коэффициенты этих рядов не называются параметрами взаимодействия, хотя легко могут быть соотнесены с ними с использованием уравнения Гиббса–Дюгема. Например, будет показано, что уравнение (9.20) может быть переписано в виде

$$G_m^E = RT(X_2 \ln \gamma_2^\infty + X_3 \ln \gamma_3^\infty + 0,5 \epsilon_2^{(2)} X_2^2 + \epsilon_2^{(3)} X_2 X_3 + 0,5 \epsilon_3^{(3)} X_3^2 + \dots). \quad (9.21)$$

9.2.3. Энтальпийные и энтропийные параметры

Аналогично энергии Гиббса и такие функции как энтальпия и энтропия могут быть разложены в ряд Тейлора. Например,

$$H_2^E = \sum_{n_2, n_3}^{\infty} L_{n_2, n_3}^{(2)} X_2^{n_2} X_3^{n_3} = H_2^{E^\infty} + \eta_2^{(2)} + \eta_2^{(3)} X_3 + \dots \quad (9.22)$$

и

$$S_2^E = \sum_{n_2, n_3}^{\infty} K_{n_2, n_3}^{(2)} X_2^{n_2} X_3^{n_3} = S_2^{E^\infty} + \sigma_2^{(2)} X_2 + \sigma_2^{(3)} X_3 + \dots \quad (9.23)$$

Среди энтальпийных и энтропийных параметров наиболее применяемыми являются параметры первого порядка: η и σ . По определению

$$\eta_2^{(3)} = (\partial H_2^E / \partial X_3)_{X_1 \rightarrow 1}, \quad (9.24)$$

$$\sigma_2^{(3)} = (\partial S_2^E / \partial X_3)_{X_1 \rightarrow 1}. \quad (9.25)$$

Существуют соотношения, связывающие параметры энергии Гиббса, энтальпийные и энтропийные параметры. Так как

$$\ln \gamma_2 = G_2^E / (RT) = H_2^E / (RT) - S_2^E / R, \quad (9.26)$$

то

$$J_{n_2, n_3}^{(2)} = L_{n_2, n_3}^{(2)} / (RT) - K_{n_2, n_3}^{(2)} / R \quad (9.27)$$

и, в частности,

$$\epsilon_2^{(3)} = \eta_2^{(3)} / (RT) - \sigma_2^{(3)} / R. \quad (9.28)$$

Величину η обычно определяют либо из температурной зависимости ϵ , либо посредством калориметрических измерений; σ , как правило, находят по разности между ϵ и $\eta / (RT)$ [см. (9.28)], что само по себе часто приводит к большим погрешностям.

9.2.4. Качественная атомистическая интерпретация параметров взаимодействия

Таким параметрам как $\ln \gamma_2^\infty$, $\epsilon_2^{(3)}$ и $\rho_2^{(3)}$ можно дать простое атомистическое толкование, исходя из модели центральных атомов для металлического раствора [5]. Количественная оценка этих параметров в рамках такой модели будет продемонстрирована в гл. 15 и 16. В данном разделе наше обсуждение будет ограничено чисто качественной интерпретацией результатов. Было бы полезно дать более интуитивное представление физического смысла рассматриваемых параметров, которые до настоящего времени представлялись удобными математическими абстракциями.

Модель предполагает наличие взаимодействия только с ближайшими соседями, а силы дальнего действия не учитываются. Это допущение оказывается справедливым для металлических растворов, и ее общие качественные характеристики не изменяются в зависимости от того, рассматривается ли одна, две или три оболочки ближайших соседей вокруг любого атома. Свойства раствора получают путем суммирования вкладов каждого атома, находящегося в растворе.

Обозначим символом Z координационное число, т.е. число атомов в оболочке ближайших соседей. Можно показать, что $\ln \gamma_B^\infty$ по существу сравнивает энергию атома B , окруженного Z атомами A , с энергией атома B , окруженного Z атомами

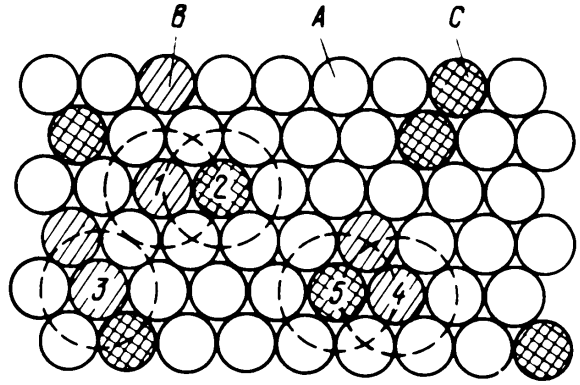


Рис. 9.2. Иллюстрация разных атомных конфигураций для модели центральных атомов. Конфигурация 1 соответствует ϵ_B^C , 2 — ϵ_C^B , 3 и 4 — $\rho_{B,C}^B$, 5 — ρ_C^B

B (т.е. когда мы имеем чистое вещество B). Выбирая теперь в качестве стандартного энергетического состояния для центрального атома такое, которое соответствует наличию только атомов A в сфере ближайших соседей, можно показать в рамках рассматриваемой модели, что ϵ_B^B описывает конфигурационный вклад, когда центральный атом B окружен одним атомом B и $(Z - 1)$ атомами A , а ϵ_C^B — когда атом B окружен одним атомом C и $(Z - 1)$ атомами A . Физически это последнее расположение подразумевает другую конфигурацию, в которой атомы, окружающие центральный атом C , содержат по крайней мере один атом B (рис. 9.2). Следовательно, это предполагает наличие связи между ϵ_B^C и ϵ_C^B . Действительно, мы увидим, что

$$\epsilon_C^B = \epsilon_B^C. \quad (9.29)$$

Параметр $\rho_B^{(B,C)}$ описывает вклад любого атома B , окруженного одним атомом C , одним атомом B и $Z - 2$ атомами A . Некоторые из этих конфигураций приводят к существованию такого расположения, когда атом C окружен двумя атомами B и $(Z - 2)$ атомами A . Данная ситуация описывается параметром $\rho_C^{(B)}$. Кроме того, в дальнейшем мы покажем, что из уравнения Гиббса–Дюгема вытекает соотношение между $\rho_B^{(B,C)}$ и $\rho_C^{(B)}$

$$\rho_B^{(B,C)} + \epsilon_C^B = 2 \rho_C^{(B)} + \epsilon_B^B. \quad (9.30)$$

Вероятность расположения i атомов B , j атомов C и $Z - i - j$ атомов A вокруг атома A , B или C является функцией концентраций X_B и X_C . Для идеального раствора эта вероятность равна $[Z! / (Z-i-j)! i! j!] X_A^{(Z-i-j)} X_B^i X_C^j$. Для реальных растворов данное выражение обычно дает более или менее правильный порядок искомой величины. Таким образом, для сильно разбавленных растворов вероятность существования оболочек ближайших соседей, содержащих несколько атомов растворенных веществ B или C пренебрежимо мала, и соответствующие параметры взаимодействия, которые описывают такие конфигурации атомов, вносят незначительную поправку в термодинамическое выражение, описывающее свойство раствора.

Рассмотрим, например, параметр ϵ_B^C . Вероятность того, что атом B имеет в качестве соседа атом C , пропорциональна X_C . Соответственно, в такую характеристику B как $\ln \gamma_B$ параметр ϵ_B^C должен входить умноженным на X_C . Поэтому именно произведение $X_C \epsilon_B^C$ появляется при разложении $\ln \gamma_B$ в ряд. Однако, если мы рассматриваем такую функцию как G^E , то больше обращаем внимание не на атомы какого-то одного вида, а на совокупность всех атомов. Следовательно, вероятность расположения одного атома C вместе с $(Z - 1)$ атомами A должна быть умножена на вероятность нахождения атома B в центре. Последняя величина пропорциональна X_B . В этой связи следует ожидать появления ϵ_B^C первым членом в представлении G^E как функции $X_B X_C$ [см. (9.21)]. Это умозрительное заключение легко распространяется и на другие параметры.

Отметим, что в сильно разбавленных растворах конфигурация, в которой атомы A и B являются ближайшими соседями, очень маловероятна. Следовательно, атом B практически не взаимодействует с атомом C и поэтому целесообразно рассматривать только конфигурации бинарного типа: атомы A с одним атомом B или одним атомом C . В этой связи такой раствор можно изучать как сумму двух бинарных в соответствии с моделью сильно разбавленных растворов

$$G^E \cong (RTX_B \ln \gamma_B^\infty) + (RTX_C - \ln \gamma_C^\infty). \quad (9.31)$$

Если увеличить концентрации B и C (например, X_B и $X_C \approx 0,05$), то в этом случае вероятность нахождения двух атомов растворенного вещества в одной и той же конфигурации может стать заметной и, следовательно, параметры ϵ_B^B , ϵ_C^C и ϵ_B^C нужно принимать во внимание при расчетах, однако параметры второго порядка здесь учитывать не обязательно. Данное положение может быть распространено на многокомпонентные растворы, и в дальнейшем будет показано, что многие системы, представляющие интерес для металлургии, могут рассматриваться как сумма двух- или трех- и — только в редких случаях — четырехкомпонентных растворов. Это — главная отличительная особенность рассматриваемой модели, сильно упрощающая изучение разбавленных растворов и объясняющая успешное ее применение.

Важно еще раз напомнить о сделанном допущении относительно наличия в растворе взаимодействий только с близлежащими атомами. Если силы вокруг центрального атома являются дальнедействующими, то необходимо рассматривать много координационных сфер, а, возможно, и весь объем раствора. В данном случае каждый атом растворенного вещества всегда взаимодействует со всеми другими атомами, и подход с учетом только ближних связей здесь не применим. Это имеет место для растворов, где действуют ионные силы (ионные потенциалы уменьшаются с расстоянием r пропорционально $1/r$, тогда как металлические потенциалы снижаются примерно пропорционально $1/r^6$). Установлено, соответственно, что для избыточных свойств растворов электролитов разложение в ряд Тейлора по принципу, описанному выше, не приемлемо. В частности, здесь не выполняется закон Генри первого порядка.

В модели параметров взаимодействия параметры ϵ несомненно являются наиболее широко применимы, и может быть имеет смысл более подробно остановиться на значениях этих величин. Если атомы в парах $B-B$ или $B-C$ взаимодей-

ствуют значительно сильнее, чем с атомами A , то конфигурации, в которых они присутствуют, характеризуются относительно низкими значениями энергии и образуются чаще, чем это следует из расчетов, основанных на случайном распределении атомов. В этом случае ϵ_B^B и ϵ_B^C будут отрицательными. Если атомы растворенных веществ сильно отталкиваются, то справедливо обратное положение: конфигурации, включающие два растворенных атома, имеют относительно высокую энергию и менее вероятны, чем это следует из расчетов, базирующихся на случайном распределении. Поэтому в данном случае ϵ_B^B и ϵ_B^C положительны.

На основе рассматриваемой модели также могут быть довольно легко представлены энтальпийные и энтропийные параметры низшего порядка. Энтальпийный параметр η_B^C описывает разницу в глубине "потенциальной ямы" центрального атома в двух положениях: когда он окружен одним атомом C и $(Z - 1)$ атомами A и когда вокруг него находятся Z атомов A . Энтропийный параметр σ_B^C характеризует изменение кривизны "потенциальной ямы" центрального атома B при таком же, как и в предыдущем случае, изменении состава ближайших соседей.

Можно добавить, что поскольку межатомное расстояние практически не зависит от состава раствора, то следует ожидать, что глубина "потенциальной ямы" будет сказываться на ее кривизне. Например, если эта яма более глубокая, то она будет казаться более иглообразной (будет иметь большую кривизну). Следовательно, энтальпийные и энтропийные параметры будут приблизительно пропорциональны:

$$\eta_B^C = \tau \sigma_B^C. \quad (9.32)$$

Коэффициент пропорциональности τ имеет размерность температуры и не должен зависеть от природы растворенных веществ B и C . Такое соотношение было эмпирически получено Чипманом и Корриганом [6]. Отметим, что уравнения (9.28) и (9.32) приводят к

$$\epsilon_B^C = (\eta_B^C / R) (T^{-1} - \tau^{-1}). \quad (9.33)$$

Люпис и Эллиот [7] тоже рассматривают τ как температуру, при которой система становилась бы идеальной, если бы ее свойства могли быть линейно экстраполированы от экспериментального интервала температур (рис. 9.3).

Действительно, в подавляющем большинстве случаев получаемые значения τ лежат на несколько сотен градусов выше экспериментальных температур.

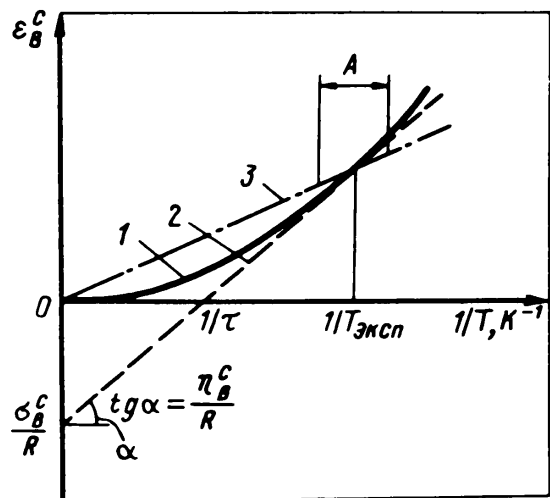


Рис. 9.3. Температурная зависимость параметра энергии Гиббса ϵ_B^C , параметр τ [7]. A — экспериментальный интервал температур, 1 — предполагаемая кривая, 2 и 3 — линии, соответствующие уравнению Чипмана—Корригана и регулярному раствору

9.2.5. Соотношения между параметрами взаимодействия

На основе представленной атомистической интерпретации параметров взаимодействия следует ожидать существования соотношений между этими величинами. Наиболее важное соотношение связано с равенством $\epsilon_2^{(3)}$ и $\epsilon_3^{(2)}$. В бесконечно разбавленном по обоим растворенным веществам растворе влияние компонента 3 на поведение компонента 2 идентично влиянию 2 на поведение 3. Мы дадим два вывода этого соотношения, чтобы познакомить читателя с примером проведения соответствующих преобразований.

Первый вывод

Он основывается на соотношении Максвелла:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_3}\right)_{n_1, n_2} = \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial n_2}\right)_{n_1, n_2}, \quad (9.34)$$

которое может быть переписано в виде

$$\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial n_3}\right)_{n_1, n_2} = \left(\frac{\partial \ln a_3}{\partial n_2}\right)_{n_1, n_2}. \quad (9.35)$$

Чтобы изменить координаты, запишем

$$\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial n_3}\right)_{n_1, n_2} = \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial X_2}\right) \left(\frac{\partial X_2}{\partial n_3}\right)_{n_1, n_2} + \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial X_3}\right) \left(\frac{\partial X_3}{\partial n_3}\right)_{n_1, n_2}. \quad (9.36)$$

И, так как

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{n_2}{n}, \quad X_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{n_3}{n}, \quad (9.37)$$

то

$$\left(\frac{\partial X_2}{\partial n_3}\right)_{n_1, n_2} = -\frac{X_2}{n}, \quad \left(\frac{\partial X_3}{\partial n_3}\right)_{n_1, n_2} = \frac{1 - X_3}{n}. \quad (9.38)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial n_3}\right)_{n_1, n_2} &= \frac{1}{n} \left[-X_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial X_2}\right) + (1 - X_3) \frac{\partial \ln a_2}{\partial X_3} \right] = \\ &= \frac{1}{n} \left[-X_2 \left(\frac{1}{X_2} + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_2}\right) + (1 - X_3) \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_2} \right] \end{aligned}$$

или

$$\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial n_3}\right)_{n_1, n_2} = \frac{1}{n} \left[-1 - X_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_2} + (1 - X_3) \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_2} \right]. \quad (9.39)$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial \ln a_3}{\partial n_2}\right)_{n_1, n_3} = \frac{1}{n} \left[(-1 - X_3 \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial X_3}) + (1 - X_2) \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial X_2} \right], \quad (9.40)$$

а применение (9.35) приводит к

$$-X_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_2} + (1 - X_3) \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_3} = -X_3 \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial X_3} + (1 - X_2) \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial X_2}. \quad (9.41)$$

В пределе, когда $X_2 \rightarrow 0$ и $X_3 \rightarrow 0$ (т.е. $X_1 \rightarrow 1$)

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_3}\right)_{X_1 \rightarrow 1} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial X_2}\right)_{X_1 \rightarrow 1}$$

или

$$\epsilon_2^{(3)} = \epsilon_3^{(2)}. \quad (9.42)$$

Следует подчеркнуть, что частная производная $(\partial/\partial n_2)_{n_1, n_3}$ сильно отличается от $(1/n)(\partial/\partial X_2)_{n, X_3}$. Это часто является источником ошибок. Два приведенные производные имеют совершенно разные значения.

Второй вывод

Теперь запишем ряды разложения для $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ и $\ln \gamma_3$ и используем уравнение Гиббса–Дюгема для того, чтобы получить соотношения, связывающие коэффициенты этих рядов:

$$\ln \gamma_1 = J_{1,0}^{(1)} X_2 + J_{0,1}^{(1)} X_3 + J_{2,0}^{(1)} X_2^2 + J_{1,1}^{(1)} X_2 X_3 + J_{0,2}^{(1)} X_3^2 + \dots \quad (9.43)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty + \epsilon_2^{(2)} X_2 + \epsilon_2^{(3)} X_3 + \dots \quad (9.44)$$

$$\ln \gamma_3 = \ln \gamma_3^\infty + \epsilon_3^{(2)} X_2 + \epsilon_3^{(3)} X_3 + \dots \quad (9.45)$$

Стандартное состояние для растворителя 1 выбрано по Раулю, член $J_{0,0}^{(1)}$ в разложении $\ln \gamma_1$ отсутствует, так как он равен нулю $(\gamma_1)_{X_1 \rightarrow 1} = 1$.

Уравнение Гиббса–Дюгема может быть переписано в виде

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2 + X_3 d \ln \gamma_3 = 0 \quad (9.46)$$

и, следовательно,

$$(1 - X_2 - X_3) \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_2} + X_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_2} + X_3 \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial X_2} = 0. \quad (9.47)$$

Дифференцирование уравнений (9.43)–(9.45) по X_2 и подстановка членов $\partial \ln \gamma_i / \partial X_2$ в (9.47) дает:

$$(1 - X_2 - X_3) (J_{1,0}^{(1)} + 2J_{2,0}^{(1)} X_2 + J_{1,1}^{(1)} X_3 + \dots) + X_2 (\epsilon_2^{(2)} + \dots) + X_3 (\epsilon_3^{(2)} + \dots) = 0. \quad (9.48)$$

Это уравнение имеет форму

$$A + BX_2 + CX_3 + DX_2^2 + \dots = 0. \quad (9.49)$$

Кроме того, оно должно оставаться справедливым для любых значений X_2 и X_3 . Это возможно только в том случае, когда все коэффициенты: A, B, C, D, \dots равны нулю. Следовательно, мы собрали отдельно все члены, не зависящие от X_2 и X_3 , все члены с X_2 , все — с X_3, X_2^2 и т.д. и записали, что их соответствующие суммы равны нулю.

Существует только один член, не зависящий от X_2 и X_3 — $J_{1,0}^{(1)}$. Таким образом

$$J_{1,0}^{(1)} = 0. \quad (9.50)$$

Данный результат означает, что закон Рауля справедлив для бинарной системы (1–2) (см. раздел 1). Этого можно было ожидать с самого начала: запись уравнения (9.44) предполагает выполнимость закона Генри, что является достаточным условием выполнимости закона Рауля.

Собирая все члены с X_2 , получим

$$2J_{2,0}^{(1)} + \epsilon_2^{(2)} = 0$$

или

$$J_{2,0}^{(1)} = -0,5 \epsilon_2^{(2)}. \quad (9.51)$$

$J_{2,0}^{(1)}$ является бинарным коэффициентом $(\partial \ln \gamma_2 / \partial X_2)_{X_1 \rightarrow 1}$, а соотношение (9.51) уже было получено при изучении двухкомпонентных растворов.

Собирая все члены с X_3 , получим

$$J_{1,1}^{(1)} + \epsilon_3^{(2)} = 0$$

или

$$\epsilon_3^{(2)} = -J_{1,1}^{(1)} = -\left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_1}{\partial X_2 \partial X_3}\right)_{X_1 \rightarrow 1}. \quad (9.52)$$

Этот результат является новым. Благодаря симметрии, которая существует в отношении индексов 2 и 3, очевидно, что

$$\epsilon_2^{(3)} = -J_{1,1}^{(1)} \quad (9.53)$$

и, таким образом,

$$\epsilon_2^{(3)} = \epsilon_3^{(2)}. \quad (9.54)$$

Очевидно, что уравнение (9.53) можно получить также, если переписать уравнение Гиббса–Дюгема в виде

$$(1 - X_2 - X_3) \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_3} + X_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_3} + X_3 \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial X_3} = 0. \quad (9.55)$$

и поступить как при выводе уравнения (9.52).

Отметим, что теперь разложение $\ln \gamma_1$ в ряд можно записать в форме

$$\ln \gamma_1 = -0,5 \epsilon_2^{(2)} X_2^2 - \epsilon_2^{(3)} X_2 X_3 - 0,5 \epsilon_3^{(3)} X_3^2 + \dots \quad (9.56)$$

Легко провести разложение G^E в ряд с использованием параметров взаимодействия, так как

$$G^E/(RT) = (1 - X_2 - X_3) \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2 + X_3 \ln \gamma_3 \quad (9.57)$$

и разложения $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ и $\ln \gamma_3$ известны. Комбинирование уравнений (9.44), (9.45), (9.56) и (9.57) приводит к

$$G^E/(RT) = X_2 \ln \gamma_2^\infty + X_3 \ln \gamma_3^\infty + 0,5 \epsilon_2^{(2)} X_2^2 + \epsilon_2^{(3)} X_2 X_3 + 0,5 \epsilon_3^{(3)} X_3^2 + \dots \quad (9.58)$$

(Отметим наличие коэффициента 0,5 перед $\epsilon_2^{(2)}$ и $\epsilon_3^{(3)}$. Часто стремятся не учитывать вклад $\ln \gamma_1$ в G^E и умножают члены (9.58) с ϵ на 2.)

Приведенный выше вывод может быть легко обобщен применительно к параметрам взаимодействия более высоких порядков.

Было установлено [4], что

$$J_{n_2, n_3}^{(2)} = J_{n_2, n_3}^{(1)} - \frac{n_2 + 1}{n_2 + n_3} J_{n_2 + 1, n_3}^{(1)} \quad (9.59)$$

и

$$J_{n_2, n_3}^{(3)} = J_{n_2, n_3}^{(1)} - \frac{n_3 + 1}{n_2 + n_3} J_{n_2, n_3 + 1}^{(1)} \quad (9.60)$$

С учетом $n_2 = n_3 = 1$ уравнение (9.59) переходит в

$$\rho_2^{(2,3)} = -\epsilon_2^{(3)} - J_{2,1}^{(1)} \quad (9.61)$$

а при $n_2 = 2, n_3 = 0$ уравнение (9.60) переходит в

$$\rho_3^{(2)} = -0,5 \epsilon_2^{(2)} - 0,5 J_{2,1}^{(1)} \quad (9.62)$$

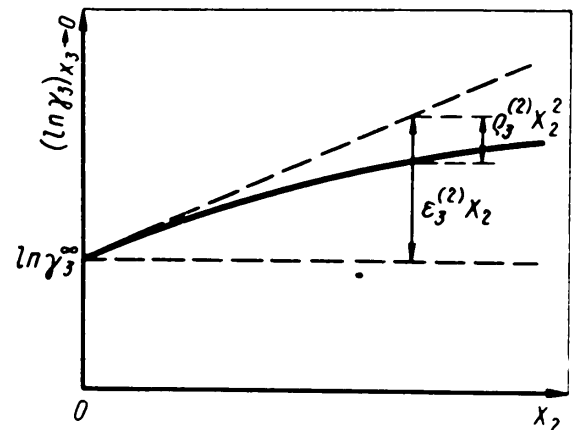
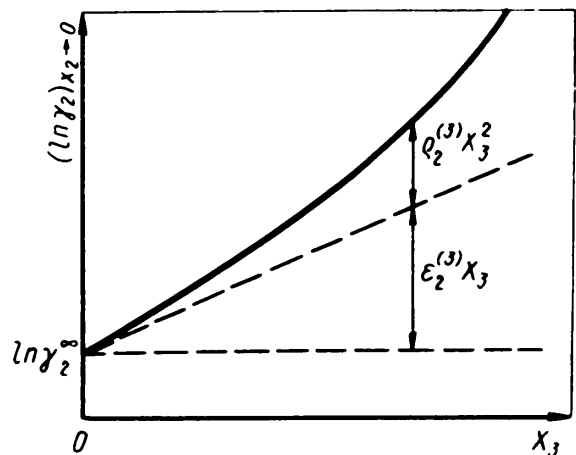


Рис. 9.4. Геометрический смысл некоторых параметров взаимодействия. Наклон касательных, проведенных в начале кривых, одинаков ($\epsilon_2^{(3)} = \epsilon_3^{(2)}$), а кривизна кривых разная: $\rho_2^{(3)} \neq \rho_3^{(2)}$ [см. (9.63) и (9.64)]

Таким образом,

$$\rho_2^{(2,3)} + \epsilon_2^{(3)} = 2 \rho_3^{(2)} + \epsilon_2^{(2)} = -J_{2,1}^{(1)} \quad (9.63)$$

аналогично,

$$\rho_3^{(2,3)} + \epsilon_2^{(3)} = 2 \rho_2^{(3)} + \epsilon_3^{(3)} = -J_{1,2}^{(1)} \quad (9.64)$$

Общее соотношение между параметрами в разложениях G^E и $\ln \gamma_1$ можно записать в виде

$$\Phi_{n_2, n_3} = -J_{n_2, n_3}^{(1)} / (n_2 + n_3 - 1). \quad (9.65)$$

Геометрический смысл ϵ_i^j и ρ_i^j проиллюстрирован на рис. 9.4, который показывает влияние компонента j (2 или 3) на коэффициент активности компонента i (3 или 2) при низких концентрациях последнего. Наклоны кривых в начальных точках совпадают ($\epsilon_2^{(3)} = \epsilon_3^{(2)}$), а кривизна линии на графиках не одинакова ($\rho_2^{(3)} \neq \rho_3^{(2)}$).

9.2.6. Примеры использования модели

Теперь мы применим обсуждаемую модель для описания поведения азота в жидком железе при 1600 °С. В чистом жидком железе при давлении 1 атм растворимость азота равна 0,045 % или в мольных долях — $1,8 \cdot 10^{-3}$. В разделе 7.5.2 мы видели, что поведение азота подчиняется закону Сиверта (так как по крайней мере до значений парциального давления азота 1 атм члены $\epsilon_N^N X_N$ и $\rho_N^N X_N^2$ пренебрежимо малы, а $\varphi_N \approx 1$).

Введем углерод в жидкую ванну, где его концентрация составит X_C . Задача состоит в том, чтобы определить растворимость азота в данном расплаве.

Для расчета коэффициента активности азота φ_N (стандартное состояние выбрано по Генри) воспользуемся уравнением (9.18):

$$\ln \varphi_N = \epsilon_N^N X_N + \epsilon_N^C X_C + \rho_N^N X_N^2 + \rho_N^{C,N} X_C X_N + \rho_N^C X_C^2. \quad (9.66)$$

Всеми членами, содержащими X_N , можно пренебречь, так как значение растворимости азота (X_N) будет небольшим. Таким образом, уравнение (9.66) переходит в

$$\ln \varphi_N = \epsilon_N^C X_C + \rho_N^C X_C^2. \quad (9.67)$$

Значения ϵ_N^C и ρ_N^C равны соответственно 5,86 и 11,7 [8]. При содержании углерода 0,02 (примерно 0,43 %)

$$\ln \varphi_N = 5,86 \cdot 0,02 + 11,7 \cdot (0,02)^2 = 0,117 + 0,005 = 0,122$$

$$\text{и } \varphi_N = 1,13.$$

В равновесии при давлении 1 атм присутствие углерода не влияет на активность азота (так как химический потенциал азота в расплаве равен его химическому потенциалу в газовой фазе) и, следовательно,

$$(X_{N\varphi_N})_{\text{тройн.}} = (X_{N\varphi_N})_{\text{бинарн.}} \quad (9.68)$$

или

$$(X_N)_{\text{тройн.}} = 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 1/1,13 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ или } 0,040 \%$$

Если содержание углерода в расплаве составляет 0,20 (приблизительно 5,1 %), то

$$\ln \varphi_N = 5,86 \cdot 0,20 + 11,7 \cdot (0,20)^2 = 1,172 + 0,468 = 1,64$$

$$\text{и } \varphi_N = 5,15.$$

Растворимость азота в таком расплаве

$$X_N = 1,8 \cdot 10^{-3} / 5,15 = 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ или } 0,009 \%$$

Таким образом, растворимость азота в чугуна примерно в пять раз меньше его растворимости в низколегированной стали.

Следует отметить, что при низкой концентрации углерода вклад параметра взаимодействия второго порядка ρ_N^C незначителен. Согласно рис. 9.5, в данном концентрационном интервале кривая зависимости $\ln \varphi_N$ от X_C может быть аппроксимирована касательной, наклон которой равен ϵ_N^C .

Очевидно, что всегда, когда экспериментальная кривая зависимости $\ln \varphi_2$ от X_3 известна во всем интересующем нас интервале концентраций, лучше определить значение $\ln \varphi_2$ непосредственно по этой кривой, а не использовать для этой цели параметры взаимодействия. На рис. 9.5. представлено несколько таких кривых для азота в расплавах на основе железа при 1600 °С. Такие элементы, как Al, As, C, Co, Cu, Ni, P, S, Sn, Si и Sb повышают коэффициент активности азота и уменьшают его растворимость; Cr, Mn, Mo, Nb, Ta, Ti, V и W снижают коэффициент активности и повышают растворимость азота [9, 10].

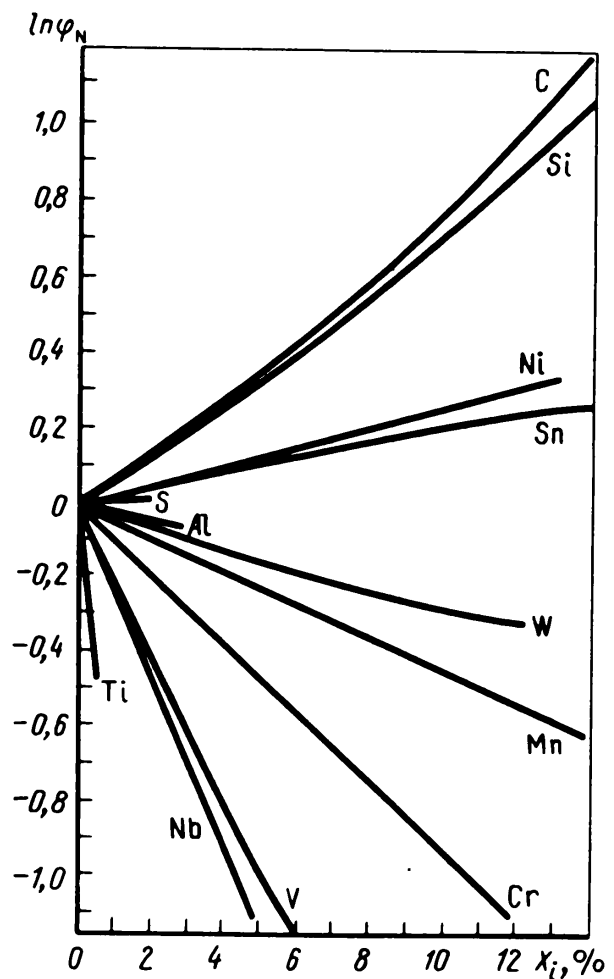


Рис. 9.5. Влияние элементов i , растворенных в жидком железе, на коэффициент активности азота при 1600 °С

Влияние этих элементов зависит от температуры, что может быть описано через энтальпийные параметры. Например, при 1500 °С для углерода энтальпийный параметр первого порядка $\eta_N^C = 147,57$ кДж, а параметр второго порядка $\lambda_N^C = 108$ кДж [8]. Следовательно, для расчетов можно применить уравнение (9.28) в виде

$$\epsilon_T = \epsilon_{1873 \text{ K}} + (\eta/R) (T^{-1} - 1873^{-1}) \quad (9.69)$$

или

$$(\epsilon_N^C)_{1500^\circ\text{C}} = 5,86 + (147570/8,31) (1773^{-1} - 1873^{-1}) = 6,40.$$

Аналогично

$$(\varphi_N^C)_{1500^\circ\text{C}} = 11,7 + (1088000/8,31) (1773^{-1} - 1873^{-1}) = 15,6.$$

Таким образом, при $X_C = 0,20$

$$\ln \varphi_N = 6,4 \cdot 0,2 + 15,6 \cdot (0,2)^2 = 1,90 \text{ или } \varphi_N = 6,7.$$

Зная, что растворимость азота в чистом жидком железе при 1500°C равна $1,76 \cdot 10^{-3}$ или 0,044 %, можно показать, что при $X_C = 0,20$ она будет составлять $(1,76 \cdot 10^{-3})/6,7 = 0,26 \cdot 10^{-3}$ или 0,0065 %.

Теперь перейдем к другому примеру. Жидкие железо и серебро практически взаимно не растворимы. Тигель, содержащий оба эти элемента, помещен в печь при 1550°C с нейтральным газом (аргоном). В жидкой ванне образуются два слоя: один из серебра – снизу, другой из железа – сверху. Добавим в тигель небольшое количество кремния. Он распределится между двумя слоями таким образом, чтобы выполнялось равенство

$$\mu_{\text{Si}}^{(\text{Ag})} = \mu_{\text{Si}}^{(\text{Fe})} \quad (9.70)$$

или, принимая стандартное состояние в обоих слоях по Раулю,

$$a_{\text{Si}}^{(\text{Ag})} = a_{\text{Si}}^{(\text{Fe})}. \quad (9.71)$$

Таким образом,

$$X_{\text{Si}}^{\text{Ag}}/X_{\text{Si}}^{\text{Fe}} = \gamma_{\text{Si}}^{(\text{Fe})}/\gamma_{\text{Si}}^{(\text{Ag})}. \quad (9.72)$$

Если теперь добавить еще и небольшое количество углерода, который почти не растворяется в серебре, то он практически целиком перейдет в слой железа. Однако из-за присутствия углерода в железе активность кремния меняется, и происходит его перераспределение между слоями.

Известно, что значение $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Fe}}$ в Fe положительно; а так как

$$\ln \gamma_{\text{Si}} = \ln \gamma_{\text{Si}}^\infty + \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}} X_{\text{Si}} + \epsilon_{\text{Si}}^{\text{C}} X_{\text{C}} + \dots, \quad (9.73)$$

то добавка углерода в расплав повышает коэффициент активности, а следовательно – активность и химический потенциал кремния. В этой связи кремний будет переходить в слой серебра, где его химический потенциал ниже. Равновесие будет достигнуто, когда химические потенциалы кремния в обоих слоях опять сравняются.

И кремний и углерод ведут себя в жидком железе как положительно заряженные ионы, поэтому при добавлении углерода некоторая часть атомов кремния покидает железо, чтобы иметь в качестве соседних относительно большее количество атомов серебра.

Очевидно, что если известны термодинамические характеристики системы Ag–Si, то, определив путем анализа двух слоев значения $X_{\text{Si}}^{(\text{Ag})}$ и $X_{\text{Si}}^{(\text{Fe})}$, с помощью уравнения (9.72) можно определить $\gamma_{\text{Si}}^{(\text{Fe})}$. Повторение данного эксперимента при разных концентрациях компонентов позволяет установить значения $\ln \gamma_{\text{Si}}^\infty$, $\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{Si})}$ и $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{C}}$ в Fe. Этот метод часто использовался различными авторами, прежде всего Чипманом и др. [11]. Отметим, что в рассматриваемом случае необходимо отбирать пробы и анализировать состав только одного слоя, поскольку материальный баланс позволит определить содержание компонентов во втором. Однако когда

есть возможность непосредственно определить составы обоих слоев (что обеспечивает дополнительный контроль материального баланса), ее необходимо использовать.

С помощью данного метода, также как и ряда других, были получены следующие значения параметров взаимодействия в системе Fe-Si-C при 1600 °C [12]: $\epsilon_C^C = 11$, $\epsilon_{Si}^{Si} = 13$, $\epsilon_{Si}^C = \epsilon_C^{Si} = 5,6$, $\rho_C^C = -5,6$ и $\rho_C^{C, Si} = 23$. Предположим, что нас интересует поведение углерода в расплаве и влияние на него кремния. Мерой этого влияния является величина ϵ_C^{Si} . Она показывает, насколько увеличился коэффициент активности углерода в сильно разбавленном растворе обоих компонентов при добавке кремния. Так, например, при $X_C = 0,02$ введение кремния на $X_{Si} = 0,05$ увеличивает $\ln \varphi_C$ почти на 0,28 ($5,6 \cdot 0,05$), то есть повышает φ_C в 1,33 раза.

Однако при $X_C = 0,18$, что близко к концентрации насыщения углерода (0,205 в чистом жидком железе при 1600 °C), такая же добавка кремния влияет значительно сильнее, так как [см. (9.18)]

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi_C}{\partial X_{Si}} \right)_{X_C = 0,18} = \epsilon_C^{Si} + \rho_C^{C, Si} X_C = 5,6 + 23 \cdot 0,18 = 9,7. \quad (9.74)$$

$X_{Si} \approx 0$

В этом случае такая добавка кремния $\ln \varphi_C$ увеличивается на 0,49 ($9,7 \cdot 0,05$), а φ_C повышается в 1,63 раза.

Для более точного подсчета коэффициента активности углерода целесообразно, конечно, использовать уравнение

$$\ln \varphi_C = \epsilon_C^C X_C + \epsilon_C^{Si} X_{Si} + \rho_C^C X_C^2 + \rho_C^{C, Si} X_C X_{Si} + \rho_C^{Si} X_{Si}^2. \quad (9.75)$$

В Приложении 5 приведена таблица значений параметров взаимодействия ϵ в жидком железе при 1600 °C. Можно видеть, что эти параметры имеют большие абсолютные значения, когда следует ожидать сильного взаимодействия между двумя растворенными элементами, например, в случае существования соединения, вполне устойчивого при разных условиях. Так, ϵ_O^{Al} имеет сильно отрицательное значение и энергия Гиббса образования глинозема также сильно отрицательна.

Параметры ρ введены только недавно [3, 4] и, очевидно, они менее важны, чем ϵ . К настоящему времени они определены только для нескольких систем. Однако их количество быстро возрастает. В Приложении 3 собраны также некоторые значения и этих параметров. Надежные значения параметров взаимодействия более высоких порядков на сегодняшний день не могут быть получены из-за недостаточной точности имеющихся экспериментальных результатов.

9.3. РАЗБАВЛЕННЫЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ РАСТВОРЫ

9.3.1. Параметры энергии Гиббса второго порядка

В случае разбавленного многокомпонентного раствора 1-2-3...- m , где 1 – растворитель, а 2, 3, ..., m – растворенные вещества, поведение i -того растворенного компонента зависит от концентрации всех компонентов, и эта зависимость, как и для трехкомпонентных растворов, может быть описана через параметры взаимодействия.

Разложение логарифма коэффициента активности i -того компонента в ряд Тейлора по мольным долям растворенных веществ дает:

$$\ln \gamma_i = \sum_{n_2} \dots \sum_{n_j} \dots \sum_{n_m} J_{n_2, \dots, n_j, \dots, n_m}^{(i)} X_2^{n_2} \dots X_j^{n_j} \dots X_m^{n_m} \quad (9.76)$$

или

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & \ln \gamma_i^\infty + \sum_{j=2}^m \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} \right)_{X_1 \rightarrow 1} X_j + \sum_{j=2}^m \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial X_j^2} \right)_{X_1 \rightarrow 1} X_j^2 + \\ & + \sum_{j=2}^{m-1} \sum_{k>j}^m \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial X_j \partial X_k} \right)_{X_1 \rightarrow 1} X_j X_k + \dots \end{aligned} \quad (9.77)$$

Если раствор достаточно разбавлен, так что все члены второго порядка пренебрежимо малы, то уравнение (9.77) переходит в

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\infty + \epsilon_i^{(2)} X_2 + \epsilon_i^{(3)} X_3 + \dots + \epsilon_i^{(m)} X_m. \quad (9.78)$$

Если общее число компонентов m велико, то коэффициент активности i -того компонента получается путем суммирования членов, характеризующих только тройные системы. Удобство этого приема делает использование рассматриваемого формализма очень распространенным.

Но часто концентрации растворенных элементов требуют учета также и членов второго порядка. В этом случае необходимо ввести параметры энергии Гиббса второго порядка

$$\rho_i^{(j, k)} = J_{n_2=0, \dots, n_j=1, \dots, n_k=1, \dots, n_m=0}^{(i)} = \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial X_j \partial X_k} \right)_{X_1 \rightarrow 1}. \quad (9.79)$$

Параметр $\rho_i^{(j, k)}$ описывает свойства четырехкомпонентной системы $1 - i - j - k$, в то время как параметры $\epsilon_i^{(j)}$ и $\rho_i^{(j)}$ характеризуют тройные системы $1 - i - j$ (или бинарные системы, если $i = j$).

Уравнение (9.77) может быть переписано в виде

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & \ln \gamma_i^\infty + \sum_{j=2}^m \epsilon_i^{(j)} X_j + \sum_{j=2}^m \rho_i^{(j)} X_j^2 + \\ & + \sum_{j=2}^{m-1} \sum_{k>j}^m \rho_i^{(j, k)} X_j X_k + \dots \end{aligned} \quad (9.80)$$

Как было отмечено ранее, для того, чтобы заменить бесконечный ряд Тейлора при разложении $\ln \gamma_i$ многочленом n -ной степени, величина остатка R_n должна быть меньше экспериментальной ошибки в определении $\ln \gamma_i$. Однако необходимо обязательно отметить, что в общем случае эта экспериментальная ошибка существенно не изменяется с количеством растворенных веществ m , тогда как остаток R_m возрастает с увеличением m . Таким образом часто возникает ситуация, когда уровень концентрации растворенных веществ позволяет для бинарных или тройных систем использовать только линейные члены (с ϵ), но для многокомпонентных систем в этом случае необходимо применять и квадратичные члены (с ρ). Очевидно, например, что при концентрации $X_2 = 0,1$ бинарный раствор может рассматриваться как разбавленный, а многокомпонентный раствор при $X_2 = X_3 = X_4 = \dots = X_m = 0,1$ не может уже считаться таковым.

В качестве иллюстрации рассчитаем растворимость азота в сплаве на основе железа следующего состава: $X_{Cr} = 0,15$, $X_{Ni} = 0,10$, $X_{Si} = 0,04$. В Приложении 5

Т а б л и ц а 9.1.1. Определения параметров взаимодействия*1

Порядок	Общее обозначение	Параметры [X, молярные доли — числитель; % (по массе) — знаменатель] Характеризуемая система			
		энергии Гиббса*2	энтропии	энтальпии	
Нулевой	$J_{0,0,\dots,n_j=0,\dots,0}^{(i)}$	$\ln \gamma_i^\infty, \ln \varphi_i = 0^{*3} / \lg f_i = 0$	$S_i^{E^\infty} / R, E^\infty = 0$	$H_i^{E^\infty} / RT, E^\infty = 0$	Двойная 1-i
Первый	$J_{0,0,\dots,n_j=1,\dots,0}^{(i)}$	$\epsilon_i^{(i)} / e_i^{(i)}$	$\sigma_i^{(i)} / s_i^{(i)}$	$\eta_i^{(i)} / h_i^{(i)}$	Двойная 1-i
	$J_{0,0,\dots,n_j=1,\dots,0}^{(j)}$	$\epsilon_i^{(j)} / e_i^{(j)}$	$\sigma_i^{(j)} / s_i^{(j)}$	$\eta_i^{(j)} / h_i^{(j)}$	Тройная 1-i-j
Второй	$J_{0,0,\dots,n_j=2,\dots,0}^{(i)}$	$\rho_i^{(i)} / r_i^{(i)}$	$\pi_i^{(i)} / p_i^{(i)}$	$\lambda_i^{(i)} / l_i^{(i)}$	Двойная 1-i
	$J_{0,0,\dots,n_j=2,\dots,0}^{(j)}$	$\rho_i^{(j)} / r_i^{(j)}$	$\pi_i^{(j)} / p_i^{(j)}$	$\lambda_i^{(j)} / l_i^{(j)}$	Тройная 1-i-j
	$J_{0,0,\dots,n_j=1,n_k=1,\dots,0}^{(j,k)}$	$\rho_i^{(j,k)} / r_i^{(j,k)}$	$\pi_i^{(j,k)} / p_i^{(j,k)}$	$\lambda_i^{(j,k)} / l_i^{(j,k)}$	Четверная 1-i-j-k
Более высокий	$J_{0,0,\dots,n_i=3,\dots,0}^{(i)}$	- / -	- / -	- / -	Двойная 1-i
	$J_{0,0,\dots,n_j=3,\dots,0}^{(j)}$	- / -	- / -	- / -	Тройная 1-i-j

Примечание. Общее соотношение: $J_{n_2,\dots,n_j,\dots,n_m}^{(i)} = L_{n_2,\dots,n_j,\dots,n_m}^{(i)} / (RT) - K^{(i)}$, характерные уравнения:
 $\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\infty + \sum_{j=2}^m \epsilon_i^{(j)} X_j + \sum_{j=2}^m \rho_i^{(j)} X_j^2 + \sum_{j=2}^m \rho_i^{(j,k)} X_j X_k + 0(X^3), \lg f_1 = \sum_{j=2}^m e_i^{(j)} [j] + \sum_{j=2}^m r_i^{(j)} [j]^2 + \sum_{j=2}^m r_i^{(j,k)} [j] [k] + O[\%^3]$

*1 При $X_1 \rightarrow 1$ или $[\%1] \rightarrow 100$. *2 $G_i^E / (RT) = \ln \gamma_i$. *3 $\ln \varphi_i = \ln(\gamma_i / \gamma_i^\infty)$.

приведены некоторые значения параметров взаимодействия $\rho_N^{i,j}$ в жидком железе. Согласно (9.80)

$$\begin{aligned} \ln \varphi_N = & \epsilon_N^{Cr} X_{Cr} + \epsilon_N^{Ni} X_{Ni} + \epsilon_N^{Si} X_{Si} + \rho_N^{Cr} X_{Cr}^2 + \rho_N^{Ni} X_{Ni}^2 + \\ & + \rho_N^{Si} X_{Si}^2 + \rho_N^{Cr, Ni} X_{Cr} X_{Ni} + \rho_N^{Cr, Si} X_{Cr} X_{Si} + \rho_N^{Ni, Si} X_{Ni} X_{Si} \end{aligned} \quad (9.81)$$

и

$$\begin{aligned} \ln \varphi_N = & (-10,0,15 + 1,5,0,10 + 5,9,0,04) + 5,0 \cdot (0,15)^2 + 2 \cdot (0,10)^2 + \\ & + 2,8 \cdot (0,04)^2 + [-0,5,0,10,0,15 - 21,0,15,0,04 - 3,4,0,10,0,04] = -1,124 \text{ или } \varphi_N = 0,325. \end{aligned}$$

Растворимость азота в этом сплаве в 3,08 (в 1/0,325) раза больше, чем в чистом железе (т.е. $X_N = 5,5 \cdot 10^{-3}$ вместо $1,8 \cdot 10^{-3}$).

Энтальпийные и энтропийные параметры для многокомпонентных растворов могут быть определены аналогичным способом как и для трехкомпонентных систем. Определения и обозначения параметров энергии Гиббса, энтропийных и энтальпийных параметров собраны в табл. 9.1.

9.3.2. Соотношения между параметрами взаимодействия

Если в интервале концентраций многокомпонентной системы 1–2–...– m известна термодинамика поведения одного компонента, то поведение всех остальных компонентов можно описать путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема. Для лучшего понимания следует отметить, что одно уравнение Гиббса–Дюгема

$$\sum_{i=2}^m X_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (9.82)$$

фактически дает $m-1$ независимых уравнений

$$\sum_{i=2}^m X_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} = 0 \text{ для } j = 2, 3, \dots, m. \quad (9.83)$$

Следствием этого являются выражения, описывающие соотношения между параметрами взаимодействия. Можно показать, что [4]

$$\begin{aligned} J_{n_2, \dots, n_i, \dots, n_m}^{(i)} = & J_{n_2, \dots, n_i, \dots, n_m}^{(1)} - \\ & - [(n_i + 1) / \sum_{j=2}^m n_j] J_{n_2, \dots, n_i+1, \dots, n_m}^{(1)}. \end{aligned} \quad (9.84)$$

Данное выражение для соответствующих значений n_j приводит к

$$\rho_i^{(j,k)} + \epsilon_k^{(j)} = \rho_j^{(k,i)} + \epsilon_i^{(k)} = \rho_k^{(i,j)} + \epsilon_i^{(i)}. \quad (9.85)$$

Существуют эквивалентные соотношения между энтальпийными и энтропийными параметрами. Эти соотношения собраны в табл. 9.2.

Можно отметить, что при разложении $G^E/(RT)$ в ряд Тейлора:

$$G^E/(RT) = \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_j=0}^{\infty} \dots \sum_{n_m=0}^{\infty} \Phi_{n_2, \dots, n_j, \dots, n_m} X_2^{n_2} \dots X_j^{n_j} \dots X_m^{n_m} \quad (9.86)$$

Т а б л и ц а 9.2. Соотношения между параметрами

Параметры энергии Гиббса	Энтропийные параметры	Энтальпийные параметры
$\epsilon_i^{(j)} = \epsilon_j^{(i)}$	$\sigma_i^{(j)} = \sigma_j^{(i)}$	$\eta_i^{(j)} = \eta_j^{(i)}$
$\rho_i^{(i,j)} + \epsilon_i^{(j)} = 2\rho_j^{(i)} + \epsilon_i^{(i)}$	$\pi_i^{(i,j)} + \sigma_i^{(j)} = 2\pi_j^{(i)} + \sigma_i^{(i)}$	$\lambda_i^{(i,j)} + \eta_i^{(j)} = 2\lambda_j^{(i)} + \eta_i^{(i)}$
$\rho_i^{(j,k)} + \epsilon_j^{(k)} = \rho_j^{(i,k)} + \epsilon_i^{(k)}$	$\pi_i^{(j,k)} + \sigma_j^{(k)} = \pi_j^{(i,k)} + \sigma_i^{(k)}$	$\lambda_i^{(j,k)} + \eta_j^{(k)} = \lambda_j^{(i,k)} + \eta_i^{(k)}$
$= \rho_k^{(i,j)} + \epsilon_i^{(j)}$	$= \pi_k^{(i,j)} + \sigma_i^{(j)}$	$= \lambda_k^{(i,j)} + \eta_i^{(j)}$

Примечание. В общем виде $J_{n_2, \dots, n_i, \dots, n_m}^{(i)} = J_{n_2, \dots, n_i, \dots, n_m}^{(1)} - [(n_i + 1) \prod_{j=2}^m n_j] \times \times J_{n_2, \dots, n_i + 1, \dots, n_m}^{(1)}$

равенство

$$G^E / (RT) = \sum_{i=1}^m X_i \ln \gamma_i \quad (9.87)$$

непосредственно приводит к соотношению [4]

$$\Phi_{n_2, \dots, n_i, \dots, n_m} = - J_{n_2, \dots, n_i, \dots, n_m}^{(1)} / [(\sum_{j=2}^m n_j) - 1]. \quad (9.88)$$

9.4. ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ВЫРАЖЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ В ПРОЦЕНТАХ ПО МАССЕ

На практике для выражения состава вместо мольных долей часто используют содержания компонентов в процентах по массе. В гл. 7 были определены коэффициент активности f_i , избыточные энтальпийная и энтропийная функции \mathcal{H}_i^E и \mathcal{L}_i^E , а также параметры взаимодействия, содержащиеся в ряде Тейлора при разложении соответствующих функций, для случая бинарных растворов. Для многокомпонентных растворов эти ряды включают концентрации остальных компонентов

$$\lg f_i = \sum_{j=2}^m e_i^{(j)} [j] + \sum_{j=2}^m r_i^{(j)} [j]^2 + \sum_{j=2}^{m-1} \sum_{k>j}^m r_i^{(j,k)} [j] [k] \dots \quad (9.89)$$

$$\mathcal{H}_i^E = \sum_{j=2}^m h_i^{(j)} [j] + \sum_{j=2}^m l_i^{(j)} [j]^2 + \sum_{j=2}^{m-1} \sum_{k>j}^m l_i^{(j,k)} [j] [k] + \dots \quad (9.90)$$

$$\mathcal{L}_i^E = \sum_{j=2}^m s_i^{(j)} [j] + \sum_{j=2}^m p_i^{(j)} [j]^2 + \sum_{j=2}^{m-1} \sum_{k>j}^m p_i^{(j,k)} [j] [k] + \dots \quad (9.91)$$

Определение данных параметров можно найти в табл. 9.1. Отметим параллелизм между функциями и параметрами, определенными по этим двум шкалам: $\ln \varphi \rightarrow \rightarrow \lg f$; $\epsilon \rightarrow e$; $\sigma \rightarrow s$; $\rho \rightarrow r$ и т.д.

Т а б л и ц а 9.3 Пересчетные соотношения для параметров взаимодействия с использованием мольных долей и процентов по массе

Параметры энергии Гиббса	Энтальпийные параметры	Энтропийные параметры
<i>Функции</i>		
$2,3 \lg f_i = \ln \gamma_i + \ln \frac{X_i}{[i]} + \ln \frac{100 M_i}{\gamma_i^\infty M_1}$	$\kappa_i E = H_i^E - H_i^{E^\infty}$	$\varepsilon_i^E = S_i^E - 2,3 R \lg \frac{100 M_i X_i}{M_1 [i]} - S_i^{E^\infty}$
<i>Параметры взаимодействия первого порядка</i>		
$e_i^{(j)} = 230 \frac{M_j}{M_1} e_i^{(j)} + \frac{M_1 - M_j}{M_1}$	$\eta_i^{(j)} = 100 \frac{M_j}{M_1} h_i^{(j)}$	$\sigma_i^{(j)} = 100 \frac{M_j}{M_1} s_i^{(j)} - R \frac{M_1 - M_j}{M_1}$
<i>Параметры взаимодействия второго порядка</i>		
$\rho_i^{(j)} = \frac{2,3 \cdot 10^2}{M_1^2} [10^2 M_j^2 r_i^{(j)} + M_j (M_1 - M_j) (M_1 - M_j) e_i^{(k)}] + M_j (M_1 - M_j) e_i^{(j)} + \frac{1}{2} \left(\frac{M_1 - M_j}{M_1} \right)^2$	$\lambda_i^{(j)} = \frac{10^2}{M_1^2} [10^2 M_j^2 l_i^{(j)} + M_j (M_1 - M_j) h_i^{(j)}]$	$\pi_i^{(j)} = \frac{10^2}{M_1^2} [10^2 M_j^2 p_i^{(j)} + M_j (M_1 - M_j) s_i^{(j)}] + \frac{1}{2} R \left(\frac{M_1 - M_j}{M_1} \right)^2$
$\rho_i^{(j, k)} = \frac{2,3 \cdot 10^2}{M_1^2} [10^2 M_j M_k r_i^{(j, k)} + \lambda_i^{(j, k)}] + M_j (M_1 - M_k) e_i^{(j)} + M_k (M_1 - M_j) e_i^{(k)} + \frac{(M_1 - M_j) (M_1 - M_k)}{M_1^2}$	$\lambda_i^{(j, k)} = \frac{10^2}{M_1^2} [10^2 M_j M_k l_i^{(j, k)} + M_j (M_1 - M_k) h_i^{(j)} + M_k (M_1 - M_j) h_i^{(k)}] - M_j h_i^{(k)}$	$\pi_i^{(j, k)} = \frac{10^2}{M_1^2} [10^2 M_j M_k p_i^{(j, k)} + M_j (M_1 - M_k) s_i^{(j)} - M_k s_i^{(k)}] - \frac{R (M_1 - M_j) (M_1 - M_k)}{M_1^2}$

Соотношения между параметрами энергии Гиббса, энтальпийными и энтропийными параметрами выводятся непосредственно из выражения, связывающего $\lg f_i^E$, κ_i^E и ξ_i^E :

$$2,3 RT \lg f_i = \kappa_i^E - E \xi_i^E. \quad (9.92)$$

Например,

$$e_i^{(j)} = h_i^{(j)} / (2,3 RT) - s_i^{(j)} / (2,3 R). \quad (9.93)$$

Пересчетное соотношение между $\epsilon_i^{(j)}$ и $e_i^{(j)}$ может быть получено точно так же, как и для бинарной системы (см. 9.5.4)

$$\epsilon_i^{(j)} = 230 (M_j / M_i) e_i^{(j)} + (M_i - M_j) / M_i. \quad (9.94)$$

Другие пересчетные соотношения получаются аналогичным образом. Они представлены в табл. 9.3.

Соотношение $\epsilon_i^{(j)} = \epsilon_j^{(i)}$ может быть перенесено на параметры $e_i^{(j)}$ и $e_j^{(i)}$ посредством уравнения (9.94)

$$e_j^{(i)} = (M_j / M_i) e_i^{(j)} + 0,434 \cdot 10^{-2} (M_i - M_j) / M_i. \quad (9.95)$$

В литературе обычно опускают второе слагаемое в (9.94) и (9.95). Эта ошибка, на которую обратили внимание исследователей Люпис и Эллиот [13], может быть особенно существенной при использовании уравнения (9.95).

Аналогично соотношения $\eta_i^{(j)} = \eta_j^{(i)}$ и $\sigma_i^{(j)} = \sigma_j^{(i)}$ дают

$$h_j^{(i)} = (M_j / M_i) h_i^{(j)}, \quad (9.96)$$

$$s_j^{(i)} = (M_j / M_i) s_i^{(j)} + (R/100) (M_j - M_i) / M_i. \quad (9.97)$$

9.5. ПРИМЕНЕНИЕ К РЕАКЦИЯМ РАСКИСЛЕНИЯ

В 9.2.6 были даны некоторые примеры использования параметров взаимодействия. Приведем еще один пример, касающийся расчетов реакции раскисления.

Процесс раскисления является важной стадией рафинирования стали, и в этой связи были предприняты значительные усилия для получения данных, необходимых для управления им. Реакцию раскисления можно записать в следующем виде



где M — элемент-раскислитель, введенный в расплав. Константа равновесия реакции (9.98)

$$K = a_{M_x O_y} / (a_M^x a_O^y) = a_{M_x O_y} / \left\{ [M]^x f_M^x [O]^y f_O^y \right\} \quad (9.99)$$

или

$$\lg a_{M_x O_y} - x (\lg M + \lg f_M) - y (\lg [O] + \lg f_O) = \lg K. \quad (9.100)$$

Величины $\lg f_M$ и $\lg f_O$ зависят от [%M], [%O] и из (9.100) можно получить зависимость [%M] от [%O].

На кривой растворимости кислорода в расплаве (в равновесии с оксидом $M_x O_y$) как функции [%M] обычно имеется минимум (см. рис. 9.6), т.е. существ-

вует оптимальное количество добавляемого раскислителя: выше определенной концентрации M содержание кислорода в стали увеличивается (так называемое "перераскисление")¹. Наличие и координаты этого минимума легко получить при детальном анализе (9.100).

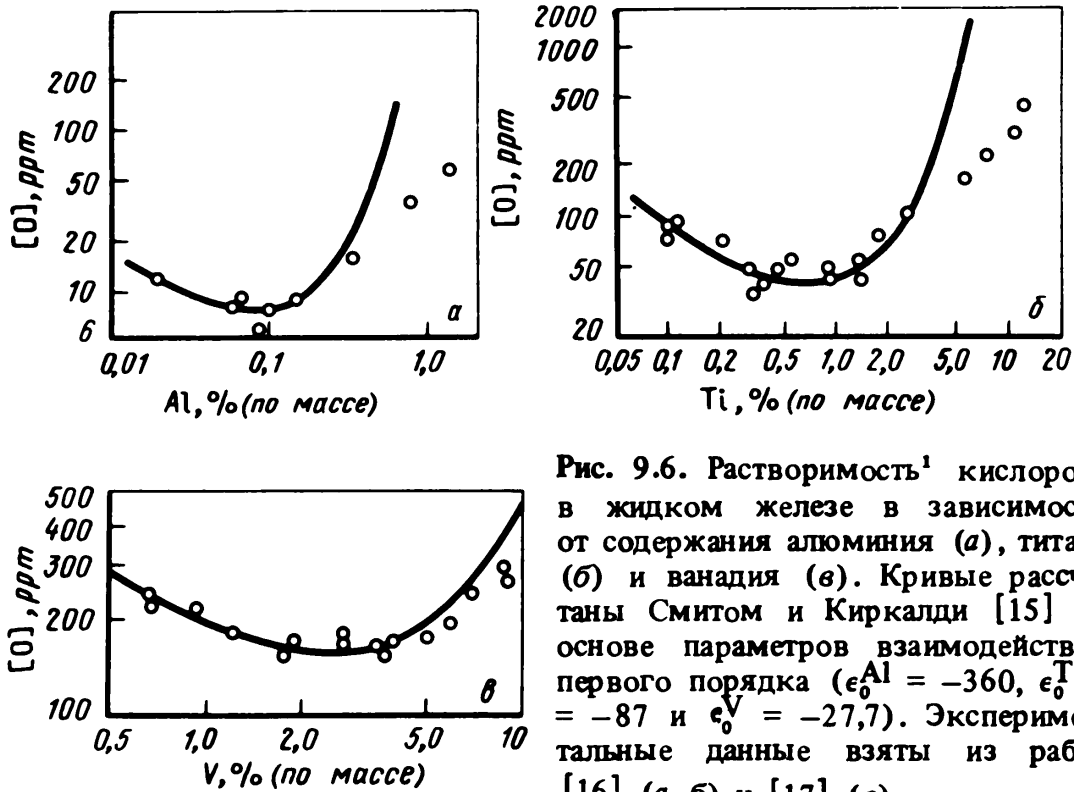


Рис. 9.6. Растворимость¹ кислорода в жидком железе в зависимости от содержания алюминия (а), титана (б) и ванадия (в). Кривые рассчитаны Смитом и Киркалди [15] на основе параметров взаимодействия первого порядка ($\epsilon_0^{\text{Al}} = -360$, $\epsilon_0^{\text{Ti}} = -87$ и $\epsilon_0^{\text{V}} = -27,7$). Экспериментальные данные взяты из работ [16] (а, б) и [17] (в)

¹ Правильнее называть эту величину предельной растворимостью, т.к. она отвечает трехфазному равновесию, а не двухфазному, как в задачах 7. 9. 12 к этой главе. Прим. ред.

Если оксид M_xO_y является строго стехиометрическим (и, следовательно, его состав не зависит от $[\% \text{ O}]$ и $[\% M]$), то дифференцирование уравнения (9.100) по $[\% \text{ O}]$ дает

$$x \left(\frac{0,434}{[M]} + \frac{\partial \lg f_M}{\partial [M]} \right) + y \left(\frac{0,434}{[\text{O}]} \frac{\partial [\text{O}]}{\partial [M]} + \frac{\partial \lg f_{\text{O}}}{\partial [M]} \right) = 0. \quad (9.101)$$

В точке минимума

$$\left(\frac{\partial [\text{O}]}{\partial [M]} \right)_{\min} = 0. \quad (9.102)$$

Следовательно,

¹ Вопрос об "оптимальном количестве добавляемого раскислителя" трактуется автором слишком упрощенно без учета многих дополнительных (иногда решающих) факторов. Прим. ред.

$$[M]_{\min} = \frac{-0,434 x}{y(\partial \lg f_O / \partial [M]) + x(\partial \lg f_M / \partial [M])}. \quad (9.103)$$

Если мы ограничим описание параметрами взаимодействия только первого порядка, то (9.103) переходит в

$$[M]_{\min} = -0,434 x / (y e_O^M + x e_M^M). \quad (9.104)$$

Раскислитель имеет высокое сродство к кислороду и поэтому параметр e_O^M имеет большое отрицательное значение (по абсолютной величине он в общем случае значительно больше e_M^M). Итак, мы показали, что действительно $[\% M]_{\min} > 0$.

Аналогичный анализ можно сделать и при использовании мольных долей для выражения концентраций. В результате получается, что

$$(X_m)_{\min} = -x / (y e_O^M + x e_M^M). \quad (9.105)$$

Если рассматривается значительный интервал концентраций i , то следует в приведенные выше уравнения ввести параметры взаимодействия второго порядка r_O^M или ρ_O^M . На рис. 9.6 показано влияние Al, V и Ti на растворимость кислорода в жидком расплаве [16].

Кривые рассчитаны Смитом и Киркальди [5] с использованием параметров взаимодействия только первого порядка. Очевидно, что для Al и Ti расхождение теоретических кривых с экспериментальными данными при высоких концентрациях раскислителя объясняется (по крайней мере частично) тем, что в расчетах не использовались параметры второго порядка (r_O^{Al} и r_O^{Ti} равны соответственно 1,7 и 0,031, ρ_O^{Al} и ρ_O^{Ti} составляют 8600 и 500 [10]). В ряде случаев учет параметров взаимодействия более высоких порядков (2-ого и выше) приводит даже к исчезновению минимума на кривой раскисления.

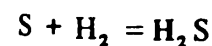
9.6. ЗАДАЧИ

1. а) Разложить $\ln \gamma_1$ в ряд Тейлора по мольным долям растворенных веществ 2 и 3 (X_2 и X_3) с учетом членов третьего порядка. Выразить коэффициенты ряда через параметры взаимодействия ϵ и ρ .

б) Распространить это выражение на случай четырехкомпонентной системы.

2. Сталь содержит, %: 0,6 C, 1 Mn, 0,3 Si, 0,8 Cr. Рассчитать значение активности углерода при 1000 °C, если стандартное состояние углерода – чистый графит, и если стандартное – его 1 %-ный разбавленный раствор при 1000 °C – характеризуется $\gamma_C^\infty = 7,9$; $\epsilon_C^C = 8,7$; $\epsilon_C^{Mn} = -4,3$; $\epsilon_C^{Si} = 11,2$; $\epsilon_C^{Cr} = -12$.

3. Значения активности серы в сплавах с жидким железом при 1600 °C были получены при изучении равновесия серы в металле и в газовой фазе, содержащей H_2 и H_2S . Для реакции



найденно, что $K = -2,577$, а $a_S^S = -0,030$. Оценить значения параметров взаимодействия e_S^{Al} и e_S^C из следующих данных:

$(p_{H_2S}/p_{H_2}) \cdot 10^3$	1,03	1,00	0,95	1,19	1,42	1,74
S, %	0,351	0,302	0,256	0,30	0,311	0,289
Al, %	1,03	1,91	2,78	2,16	2,21	2,08
C, %	–	–	–	0,56	1,04	1,95

Продемонстрировать все расчеты и графики.

4. а) Для изучения влияния углерода на коэффициент активности кремния жидкие сплавы Fe–Si–C разных составов приводились в равновесие при 1420 °С ванной жидкого серебра. Серебро практически не растворимо в сплавах железа, железо и углерод также не растворяются в жидком серебре. Вывести следующую формулу, используемую исследователями:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{Si}}}{\partial X_{\text{C}}}\right)_{X_{\text{Si}}} = - \left[1 + X_{\text{Si}} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{Si}}}{\partial X_{\text{Si}}}\right)_{X_{\text{C}}=0}\right] \left(\frac{\partial \ln X_{\text{Si}}}{\partial X_{\text{C}}}\right)_{a_{\text{Si}}}$$

б) В эксперименте три сплава после необходимой выдержки для достижения равновесия были закалены. Анализ этих сплавов дал следующие результаты:

Сплав	Первый	Второй	Третий
X_{C}	0,0023	0,0214	0,0412
X_{Si}	0,1519	0,1407	0,1298

Известно, что в жидком железе при 1420 °С $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}} \approx 13$. Оценить $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{C}}$ и сделать заключение.

5. На основе статистической модели была предложена величина, характеризующая концентрацию i -того компонента,

$$z_i = n_i / \left(n_1 + \sum_{j=2}^m n_j \nu_j\right),$$

где $j = 2, 3, \dots, m$, n_i и n_j – соответственно число молей растворителя 1 и растворенного вещества j ; $\nu_j = +1$ для элемента, образующего раствор замещения, и -1 для элемента, образующего раствор внедрения. Соответствующий коэффициент активности

$$\psi_i = a_i / z_i.$$

Параметр взаимодействия первого порядка может быть определен так:

$$\theta_i^{(j)} = \left(\frac{\partial \ln \psi_i}{\partial z_i}\right)_{z_i, z_j \rightarrow 0}.$$

Получить соотношение между $\theta_i^{(j)}$ и $\theta_j^{(i)}$.

6. Экспериментальное изучение поведения углерода и кремния в жидком железе при 1600 °С позволило получить следующую информацию. В сильно разбавленном растворе как по углероду, так и по кремнию измеренное значение $\epsilon_{\text{C}}^{\text{Si}} = 5,6$. Кроме того, было исследовано влияние кремния на растворимость графита в расплаве: тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости $\ln X_{\text{C}}$ от X_{Si} при $X_{\text{Si}} \rightarrow 0$ и насыщении железа графитом равен $-3,55$. Из этих результатов следует получить оценочные значения $\rho_{\text{C}}^{\text{C}}$, $\rho_{\text{C}}^{\text{Si}}$ и $\rho_{\text{Si}}^{\text{C}}$. Растворимость графита в жидком железе $X_{\text{C}} = 0,205$, другие необходимые данные для бинарной системы Fe–Si можно найти в Приложении 3.

7. Растворимость азота в чистом жидком железе при 1 атм равна 0,045 % при 1600 °С и 0,046 % при 1800 °С. Найти растворимость азота в сплаве на основе железа, содержащем, %: 10 Cr, 4 V, 2 Si и 0,5 C при 1600 и 1800 °С. Как построить график температурной зависимости растворимости азота в таком сплаве? Каково аналитическое значение наклона линии на этом графике при 1600 °С?

8. Y – элемент, вредно влияющий на физические свойства растворителя A, требуется снизить его концентрацию в жидком A при температуре T до уровня 0,1 % (ат.). Известно, что B и C образуют с Y взаимно нерастворимые соединения. При температуре T

$$\underline{B} + \underline{Y} = BY_{\text{ТВ}}, K_B = 10^5;$$

$$\underline{C} + \underline{Y} = CY_{\text{ТВ}}, \Lambda_C = 10^6.$$

Принять начальную концентрацию Y равной 1 % (ат.). Относительные цены B и C составляют 1 и α . Найти экономически оптимальный состав раствора для достижения уровня концентрации Y 0,1 % (ат.), т.е. относительные количества B и C , которые необходимо добавить в ванну. Выразить полученные результаты через α в каждом из следующих случаев:

а) раствор идеален;

б) можно использовать еще один элемент D . Его цена $\alpha/5$, а $\epsilon_Y^D = 10$. Значения остальных параметров взаимодействия пренебрежимо малы;

в) присутствие D улучшает качество сплава и повышает его цену в $\alpha/5,2$ раза (эта величина почти соответствует стоимости D); зная, что цена сплава увеличивается пропорционально содержанию D , найдите наиболее желательный его состав;

г) элемент D использовать нельзя, и термодинамические исследования показали, что $\epsilon_Y^B = -20$, $\epsilon_Y^C = -30$, $\epsilon_Y^D = 0$ и $\epsilon_C^B = 0$. Отметим, что для рассматриваемых реакций стандартное состояние выбрано по Генри.

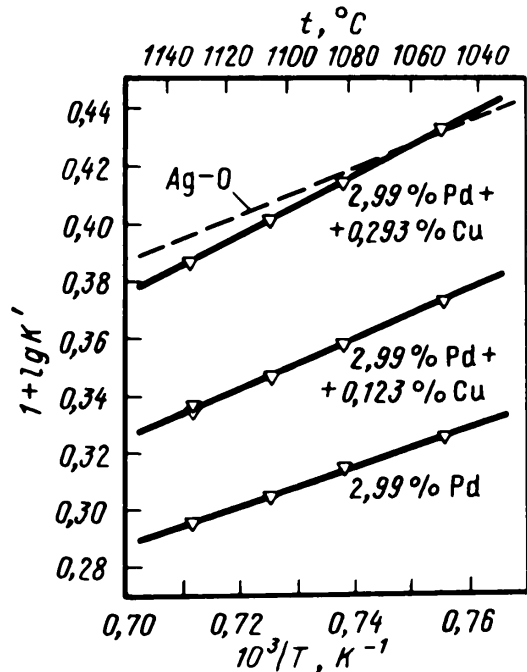
$$\varphi_i = a_i/X_i \text{ и } (\varphi_i) X_i \rightarrow 0 = 1,$$

1 % (ат.) соответствует $X = 0,01$.

9. На рис. 9.7 представлены некоторые данные по растворимости кислорода в сплавах серебра. По определению

$$K^s = \underline{O}/(p_{O_2})^{1/2}.$$

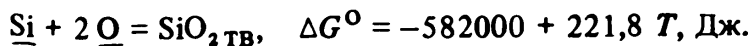
Рис. 9.7. Растворимость кислорода в жидких сплавах на основе серебра [18]



Приняв, что e_O^O пренебрежимо мал, оценить значения параметров e_O^{Pd} и e_O^{Cu} при 1100 °C, оценить параметры h_O^{Pd} и h_O^{Cu} , выразить аналитически растворимость кислорода (при $p_{O_2} = 1$ ат) как функцию T , содержания, %, Pd и Cu.

10. Вывести пересчетное соотношение между $\rho_i^{(j)}$ и $r_i^{(j)}$, приведенное в табл. 9.3.

11. Рассчитать количество $SiO_{2,ТВ}$, которое образуется при введении 6 кг кремния на тонну стали, содержащую 0,025 % кислорода при 1600 °C. Определить также конечное содержание кислорода и кремния в ванне. Влиянием других компонентов на поведение кислорода и кремния в стали можно пренебречь, $a_{SiO_2} = 1$ и



Необходимые значения параметров взаимодействия представлены в Приложении 5.

12. Мори и Моро-Ока [19] определили влияние разных элементов i при 1600°C на растворимость кислорода в жидкой нержавеющей стали, содержащей 18 % Cu и 8 % Ni, с помощью параметра $b_N^i = (\partial \lg f_N / \partial [i])_{[i] \rightarrow 0, [Cr]=18, [Ni]=8}$. Для ниобия и тантала они получили $b_N^{Nb} = -0,043$ и $b_M^{Ta} = -0,019$. Докажите, что эти результаты хорошо согласуются со значениями соответствующих параметров энергии Гиббса первого порядка.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1952, pp. 47–53.
2. J. Chipman, *J. Iron Steel Inst.* **180**, 97 (1955).
3. C. H. P. Lupis and J. F. Elliott, *J. Iron Steel Inst.* **203**, 739 (July 1965).
4. C. H. P. Lupis and J. F. Elliott, *Acta Met.* **14**, 529–538 (1966).
5. C. H. P. Lupis and J. F. Elliott, *Acta Met.* **15**, 265–276 (1967).
6. J. Chipman and D. A. Corrigan, *Application of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Processes* (G. R. Fitterer, ed.). Gordon and Breach, New York, 1967, pp. 23–37.
7. C. H. P. Lupis and J. F. Elliott, *Trans. Met. Soc. AIME* **236**, 130 (1966).
8. D. W. Gomersall, A. McLean, and R. G. Ward, *Trans. Met. Soc. AIME* **242**, 1309–1315 (1968).
9. E.-H. Foo and C. H. P. Lupis, *Acta Met.* **21**, 1409–1430 (1973).
10. G. K. Sigworth and J. F. Elliott, *Met. Sci.* **8**, 298–310 (1974).
11. D. Schroeder and J. Chipman, *Trans. Met. Soc. AIME* **230**, 1492–1494 (1964).
12. C. H. P. Lupis, *Acta Met.* **16**, 1365–1375 (1968).
13. C. H. P. Lupis and J. F. Elliott, *Trans. Met. Soc. AIME* **233**, 257–258 (1965).
14. S. E. Feldman and J. S. Kirkaldy, *Can. Met. Quart.* **13**, 625–630 (1974).
15. P. N. Smith and J. S. Kirkaldy, *A Samarin Memorial Symposium*. Acad. of Sci., Moscow, 1972.
16. R. J. Fruehan, *Met. Trans.* **1**, 3403–3410 (1970).
17. A. Kontopoulos, Ph.D. thesis, McMaster University, 1971.
18. C. H. P. Lupis, Sc.D. thesis, MIT, 1965.
19. T. Mori and A. Moro-Oka, Kyoto University Publ., Kyoto, Japan, 1966.

Глава 10. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ РАСТВОРЫ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

В гл. 8 мы рассмотрели двойные фазовые диаграммы и их характерные особенности. Аналогичный подход к анализу тройных и многокомпонентных фазовых диаграмм слишком длинен для того, чтобы его можно было осветить на страницах данной книги. Однако введение в такой анализ явно полезно и поэтому рассмотрим его в разделах 10.1 и 10.2. Для более глубокого изучения читателю следует обратиться к ссылкам [1–4], в которых прекрасно изложен этот материал. В 10.3 мы рассмотрим возможные формы аналитического представления энергии Гиббса многокомпонентной фазы, а в 10.4 — способы расчета многокомпонентной фазовой диаграммы.

10.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТРОЙНЫХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

В 2.5.3 мы установили, что число степеней свободы ϑ системы из m компонентов и φ фаз может быть рассчитано по формуле

$$\vartheta = m + 2 - \varphi.$$

В тройной системе $m = 3$ и следовательно число сосуществующих фаз φ не может превышать пяти. Для конденсированных систем, в особенности металлических, если давление изменяется не очень сильно (не более, чем на несколько сотен килопаскалей) его влиянием можно пренебречь. Поэтому условимся считать давление равным 1 атм (0,1 МПа). Тогда число степеней свободы уменьшится на единицу и станет равным

$$\vartheta = m + 1 - \varphi.$$

Для такого случая максимальное число сосуществующих фаз равно четырем. Двухфазное равновесие ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) оказывается бивариантным. Если зафиксировать температуру, то двухфазное равновесие станет моновариантным и φ не сможет превысить 3. Таким образом на трехмерной фазовой диаграмме T в зависимости от X_2 и X_3 ($X_1 = 1 - X_2 - X_3$) составы X_2^α, X_3^α и X_2^β, X_3^β описываются двумя поверхностями, которые при изотермическом сечении превращаются в две линии. Рассмотрим традиционный графический метод.

10.1.1. Графическое представление

Тройную систему можно изображать в декартовых координатах, так как ее свойства определяются двумя параметрами X_2 и X_3 (рис. 10.1, а). Тогда состав любого сплава будет занимать область, ограниченную треугольником ABC . Линия BC будет соответствовать бинарной системе 2–3 (описывается уравнением $X_1 = 1 - X_2 - X_3 = 0$), линия AB – бинарной системе 1–2 и линия AC бинарной системе 1–3. Этот метод представления оказывается полезным, когда концентрация одного из компонентов существенно отличается от концентрации двух других, т.е. компоненты не симметричны (например, компонент 1 – растворитель, а компоненты 2 и 3 – растворенные в малых количествах вещества). Такой случай часто встречается в химической технологии.

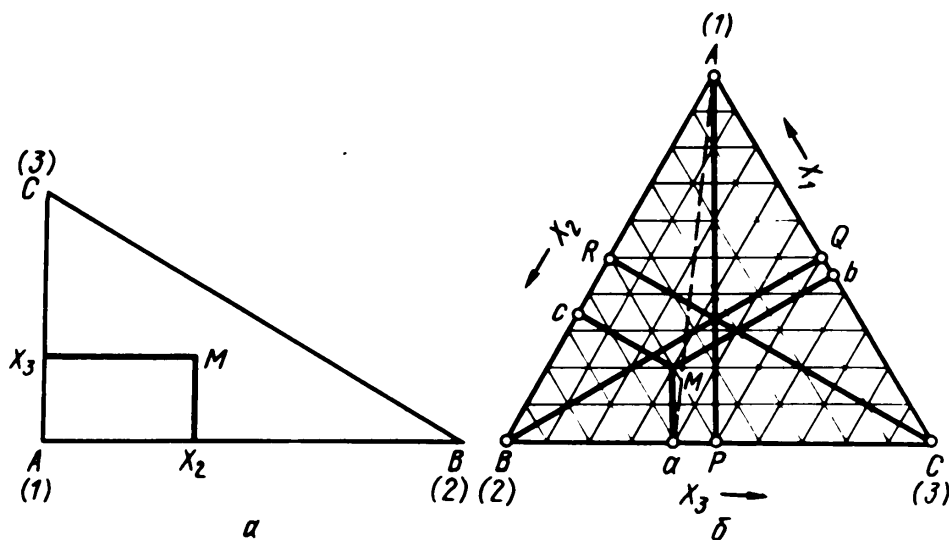


Рис. 10.1. Концентрационный треугольник для графического представления двойных фазовых диаграмм

Когда компоненты играют сходную роль и их концентрации близки, лучше использовать равносторонний треугольный (рис. 10.1, б). В таком треугольнике сумма длин перпендикуляров, опущенных на его стороны из любой точки M в треугольнике, всегда постоянна и равна его высоте. Именно на этом свойстве основана возможность использования такого треугольника для графического представления фазовой диаграммы. Расстояния Ma , Mb , Mc от точки M до сторон BC , AC и AB выражают значения мольных долей X_1 , X_2 и X_3 . Если перпендикуляр AP , опущенный из вершины A на сторону BC разбить на равные отрезки и через концы отрезков провести совокупность линий под прямым углом к AP , то полученные линии будут параллельны стороне BC и, следовательно, будут соответствовать составам с постоянным значением мольной доли X_1 . Отметим, что вершины A , B , C соответствуют чистым компонентам 1, 2, 3, а стороны AB , BC , CA — двойным системам 1–2, 2–3 и 3–1. Сплавы с постоянным соотношением двух компонентов изображаются линией, выходящей из вершины (отражающей чистый компонент), например по линии Aa все сплавы имеют одинаковое соотношение мольных долей X_2/X_3 .

Для представления любого заданного состава с мольными долями компонентов X_1 , X_2 , X_3 удобно использовать вектор \vec{X} . Если для представления векторов выбрать ортонормальный базис (оси с одинаковыми шкалами взаимно перпендикулярны), то составы чистых компонентов (рис. 10.2) будут выражаться векторами \vec{OA} (1, 0, 0), \vec{OB} (0, 1, 0) и \vec{OC} (0, 0, 1). Концентрационный треугольник окажется тогда равносторонним треугольником ABC . Любой состав, описанный вектором \vec{OM} (X_1, X_2, X_3) можно представить в виде

$$X_1 \vec{OA} + X_2 \vec{OB} + X_3 \vec{OC} = \vec{OM} \quad (10.1)$$

и точка M будет принадлежать треугольнику ABC , так как

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1 \quad (10.2a)$$

и

$$0 < X_i < 1 \quad (i = 1, 2, 3). \quad (10.2b)$$

Разумеется, (10.2a) есть уравнение плоскости, которой принадлежит треугольник ABC , а выполнение неравенства (10.2b) приводит к тому, что точка M не только находится в плоскости треугольника, но и лежит внутри него.

Если шкалы осей OA , OB , OC будут отличаться друг от друга, то треугольник ABC не будет равносторонним. В качестве базиса можно также использовать не взаимно перпендикулярные векторы. На практике оказалось, что удобнее работать с равносторонним треугольником, т.е. выбирать ортонормальный базис, хотя

это не принципиально. Поэтому мы тоже выберем равносторонний треугольник, который иногда называют треугольником Гиббса.

Чтобы учесть влияние температуры, необходимо добавить еще одну ось, перпендикулярную концентрационному треугольнику. Грани полученной таким образом призмы, соответствуют трем двойным фазовым диаграммам.

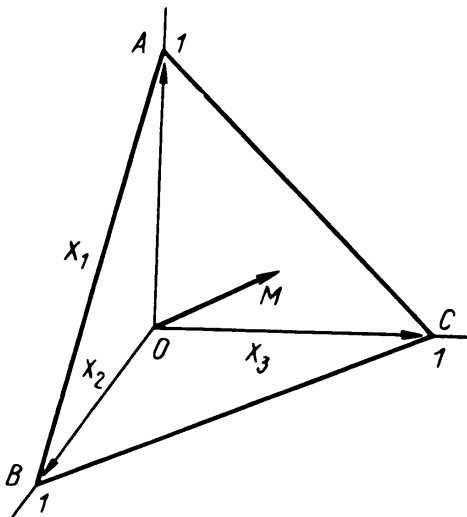


Рис. 10.2. Вектор, выражающий состав

10.1.2. Примеры тройных фазовых диаграмм

В качестве примера рассмотрим тройную фазовую диаграмму, компоненты 1–3 которой смешиваются почти идеально (рис. 10.3). Фазовые диаграммы бинарных разрезов имеют форму линзы (гл. 8), а тройная диаграмма состоит из двух простых поверхностей – ликвидуса и солидуса. В двухфазной области жидкие сплавы находятся в равновесии с твердыми. Линия, соединяющая на фазовой диаграмме две точки, отвечающие таким равновесным сплавам при постоянной температуре (сопряженные точки) должна быть горизонтальной и называется связующей линией¹. На рис. 10.3 показано, как располагаются коноды на фазовой диаграмме. Мы уже изучали, как для двойной системы строить общие касательные к кривым, изображающим энергию Гиббса. Этот же способ можно распространить и на системы, содержащие три и более компонентов. На рис. 10.4 показано как выглядит поверхность энергии Гиббса системы, представленной на рис. 10.3 при изотермическом сечении. Видно, что существует целый набор плоскостей, касающихся одновременно поверхностей свободной энергии жидкой и твердой фаз (плоскости будут "поворачиваться" от линии *ab* до линии *cd*). Линии, соединяющие две сопряженные точки, принадлежащие разным энергетическим поверхностям являются конодами, если же их спроектировать на концентрационный треугольник, они будут идентичны линиям на рис. 10.3.

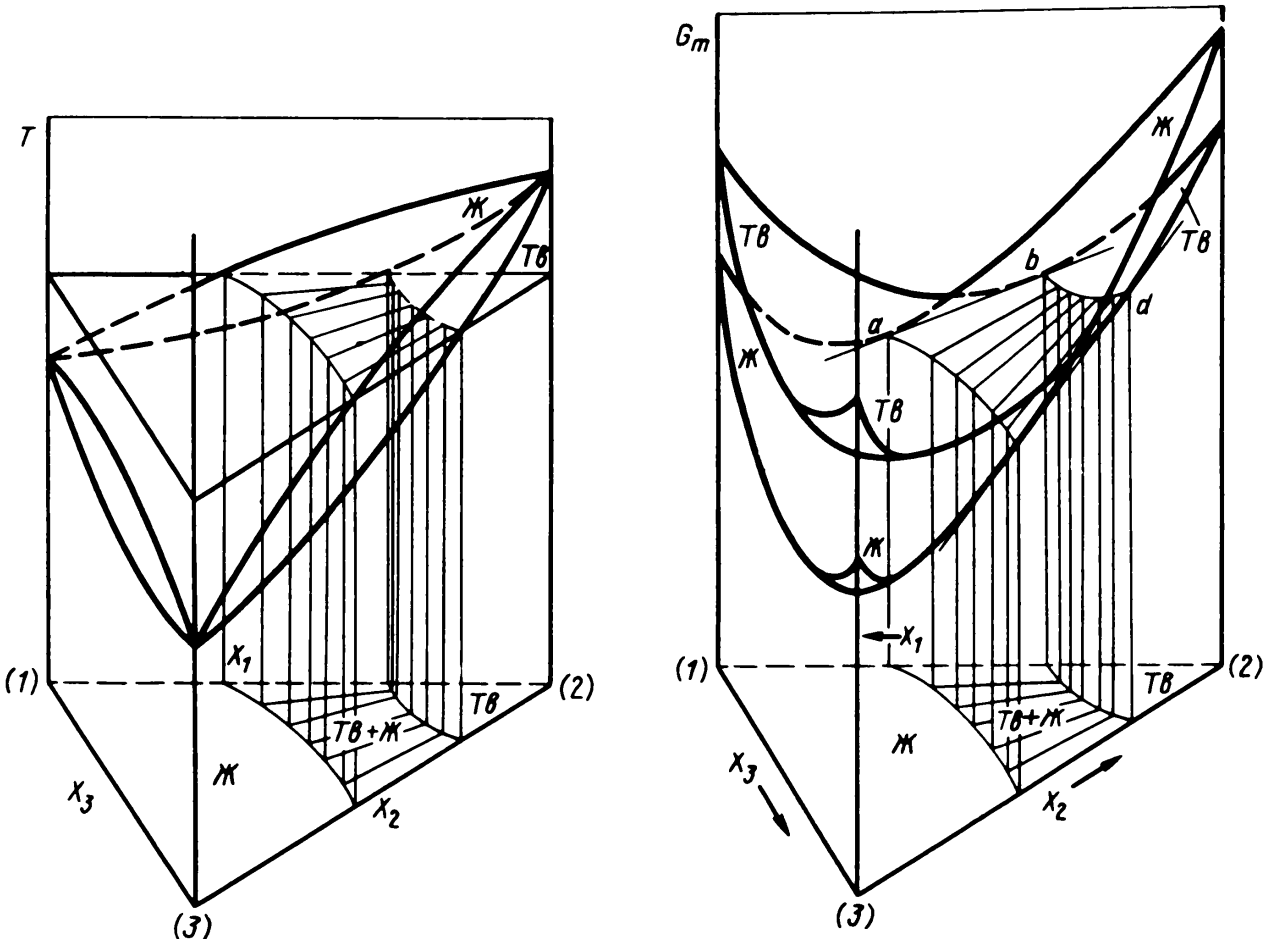


Рис. 10.3. Пример простой тройной диаграммы: компоненты 1 – 3 смешиваются почти идеально

Рис. 10.4. Поверхность энергии Гиббса, соответствующая изотермическому сечению, изображенному на рис. 10.3

¹ Иногда ее называют конодой от немецкого "konode".

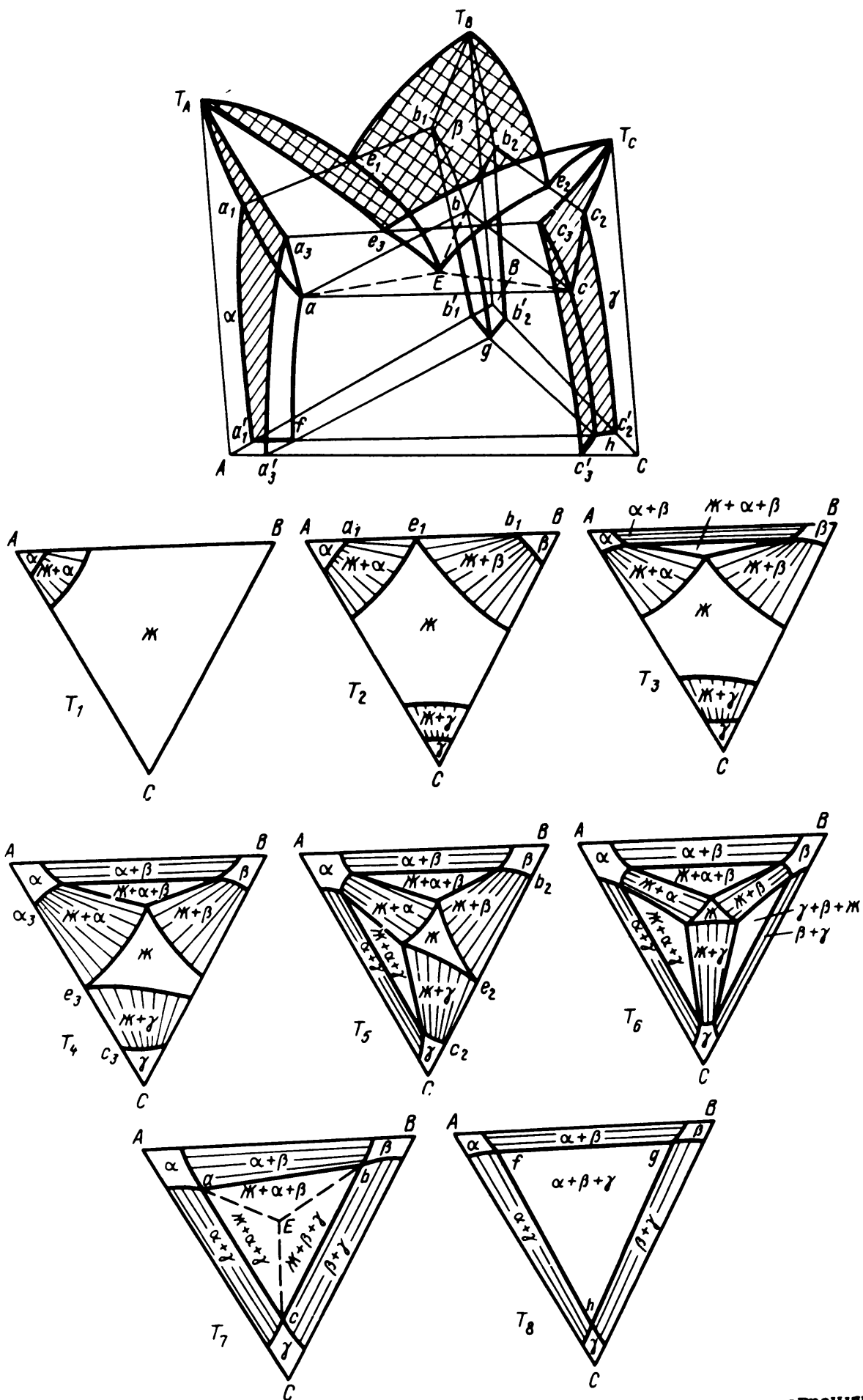


Рис. 10.5. Изотермические сечения тройной фазовой диаграммы, ограниченные тремя двойными эвтектиками [3]

Другой пример тройной фазовой диаграммы представлен на рис. 10.5. Во всех трех двойных системах есть три эвтектики. Для объемного представления фазовой диаграммы производится серия изотермических сечений от более высокой температуры к более низкой. Отметим появление трехфазных областей (например при T_3 и T_2). Они всегда граничат с двухфазными областями по линии коноды. С однофазными областями при изотермическом разрезе трехфазные граничат только в точке (или по кривой в объемной диаграмме). Точка E (изотермический разрез при T_1) отвечает четырехфазному равновесию. Если давление зафиксировано, то, в соответствии с правилом фаз, равновесие в такой точке инвариантно (число степеней свободы равно нулю).

На рис. 10.6 показано, как располагается поверхность энергии Гиббса при температуре $T < T_E$. По вертикали отложена $-G_m$ вместо $+G_m$, потому что так легче проследить за установлением равновесия в системе. Представим себе, что на энергетические поверхности мы накинули гибкую мембрану (пленку). Гочки составов, покоящиеся на мембране, отвечают максимуму функции $-G_m$ (или минимуму G_m) и соответствуют устойчивому равновесию. Если точки остаются на поверхностях энергии Гиббса, то они соответствуют однофазной системе. Если точки располагаются между поверхностями, то они соответствуют равновесию между двумя или тремя фазами. Обратим также внимание (см. рис. 10.6) на то, что при $T < T_E$ плоскость P , покоящаяся на вершинах поверхностей энергии Гиббса α , β и γ фаз, является касательной к этим поверхностям. То есть сразу видна аналогия со случаем, изображенном на рис. 10.5 при температуре T_3 . С изменением температуры изменяется взаимное расположение энергетических поверхностей. При T_E энергетическая поверхность четвертой фазы (жидкой) находится выше трех других, и все четыре поверхности имеют общую касательную плоскость. В этом случае все четыре фазы находятся в равновесии (аналогично случаю при температуре T_1 на рис. 10.5). При $T > T_E$ не существует касательной плоскости, общей для всех четырех энергетических поверхностей, а существуют плоскости, касательные одновременно к трем поверхностям α , β и l или α , γ и l или β , γ , l (что аналогично рисункам при T_2 и T_3). Поверхность энергии Гиббса не обязательно должна быть

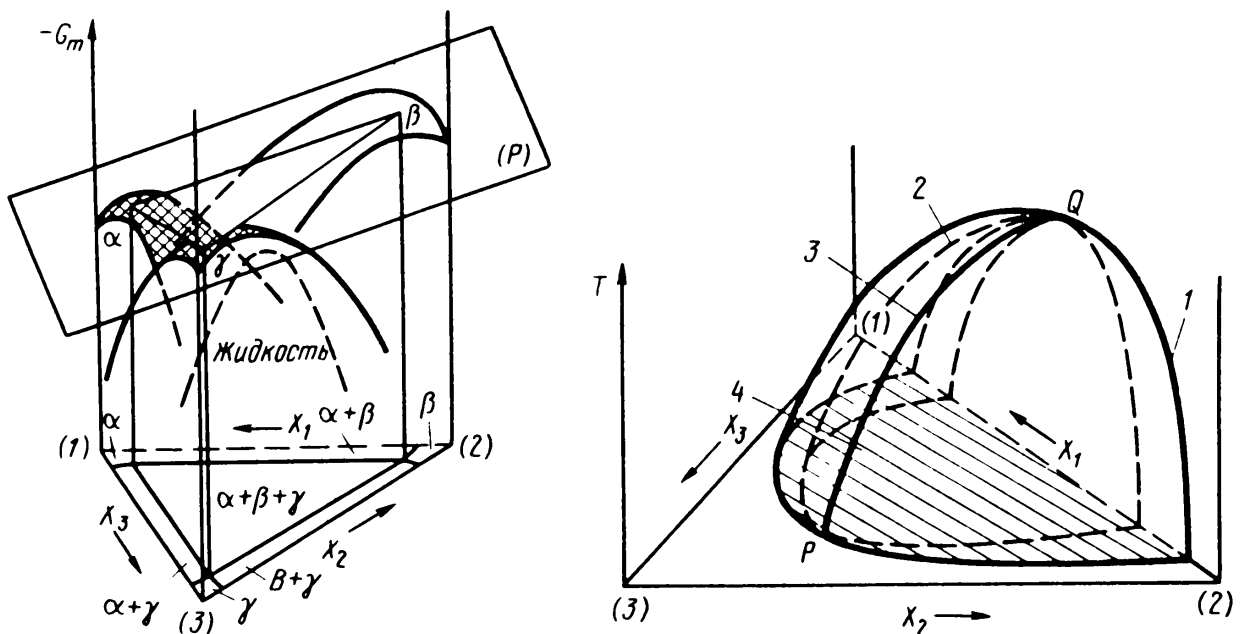


Рис. 10.6. Поверхность энергии Гиббса при $T < T_E$ (соответствуют изотермическому сечению при T_3 на рис. 10.5)

Рис. 10.7. Область расщепления (1), спиноидальная поверхность (2), линия критических точек (3) и коноды (4) в тройной системе

вогнутой. В случае расщепления она может быть выпуклой (как например для двойных систем). На рис. 10.7 представлен вариант расщепления в тройной системе. Критическая линия PQ является геометрическим местом критических точек, т.е. точек, в которые вырождаются коноды при изотермическом сечении. Критическая линия принадлежит спинодальной поверхности. В гл. 11 мы довольно подробно остановимся на явлении расщепления в тройных и многокомпонентных системах.

На рис. 10.3–10.7 представлены примеры равновесного сосуществования двух, трех и четырех фаз. Теперь мы можем узнать состав этих фаз, а для определения количеств этих фаз в смеси мы обратимся к правилу рычага и распространим его от двойных систем на тройные.

10.1.3. Правило рычага

Рассмотрим двухфазное равновесие $\alpha \rightleftharpoons \beta$ при температуре T (в случае расщепления обозначим его $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2$). Допустим, что мы хотим определить количество и составы двух индивидуальных фаз α и β системы, изображенной на рис. 10.8, а фигуративной точкой M с координатами X_1, X_2 и X_3 . Используя векторное представление, описанное в разделе 10.1.1, мы получим

$$\overline{OM} = n^\alpha \overline{OP} + n^\beta \overline{OQ}, \quad (10.3)$$

где векторы \overline{OP} и \overline{OQ} отражают составы двух фаз α и β . Из уравнения (10.3) следует, что точка M должна принадлежать линии PQ (так как $n^\alpha + n^\beta = 1$), и если считать, что в точке P сосредоточен вес n^α , численно равный числу молей фазы α , а в точке Q — n^β , то точка M будет центром тяжести линии PQ . Следовательно, если точка P имеет координаты состава X_i^α , а точка Q — X_i^β , и точка M принадлежит коноде PQ , то число молей фазы α и число молей фазы β определяется следующим образом:

$$n^\alpha = \frac{MQ}{PQ} = \frac{X_i^\beta - X_i}{X_i^\beta - X_i^\alpha}; \quad n^\beta = \frac{PM}{PQ} = \frac{X_i - X_i^\alpha}{X_i^\beta - X_i^\alpha} \quad (i = 1, 2 \text{ или } 3). \quad (10.4)$$

Если в точке M сосуществуют три фазы α, β и γ , изображенные на треугольнике Гиббса соответственно точками P, Q и R (рис. 10.8, б), то

$$\overline{OM} = n^\alpha \overline{OP} + n^\beta \overline{OQ} + n^\gamma \overline{OR}. \quad (10.5)$$

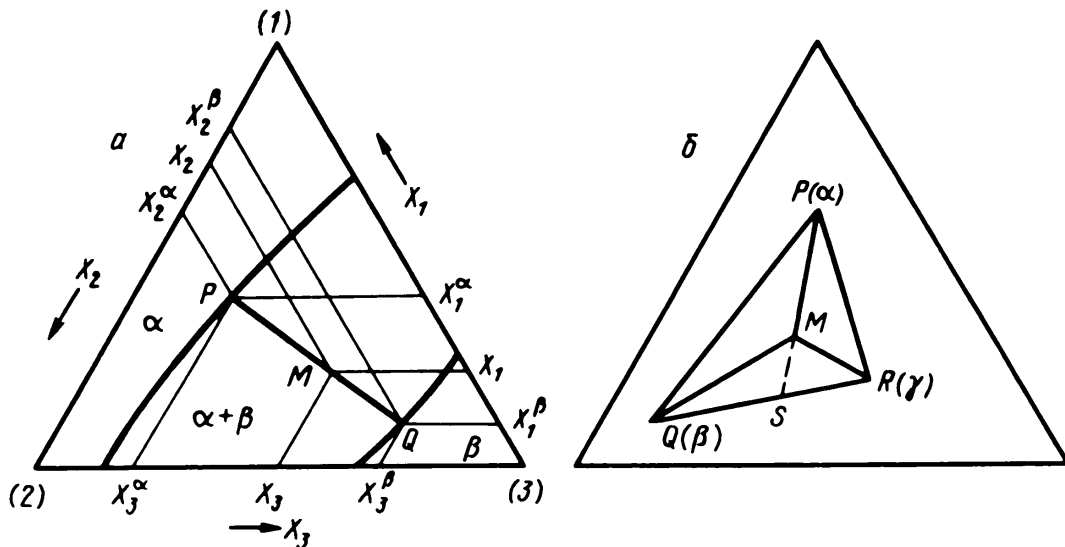


Рис. 10.8. Графические пояснения правила рычага для двухфазной (а) и трехфазной (б) систем

Если теперь мы припишем все n^α , точке P , n^β точке Q , n^γ точке R , то в соответствии с уравнением (10.5), точка M будет центром тяжести треугольника PQR . Тогда площади треугольников MQR , MPR и MPQ будут пропорциональны числам молей n^α , n^β и n^γ , что можно записать в виде:

$$n^\alpha = \frac{\Delta MQR}{\Delta MPQ}; \quad n^\beta = \frac{\Delta MPR}{\Delta PQR}; \quad n^\gamma = \frac{\Delta MPQ}{\Delta PQR}, \quad (10.6)$$

где Δ обозначает площадь. Удобно также рассчитывать числа молей фаз в смеси графически. Допустим, что

$$\overline{OS} = [n^\beta / (n^\beta + n^\gamma)] \overline{OQ} + [n^\gamma / (n^\beta + n^\gamma)] \overline{OR}, \quad (10.7)$$

тогда

$$\overline{OM} = n^\alpha \overline{OP} + (n^\beta + n^\gamma) \overline{OS}. \quad (10.8)$$

S — точка пересечения линии PM с линией QR (см. рис. 10.8, б)¹. В соответствии с (10.8) точка M будет являться центром тяжести линии PS и можно использовать правило рычага, приняв, что точке M соответствует смесь сплавов, отвечающих точкам P и S . Сама же точка S — центр тяжести рычага QR . Следовательно,

$$n^\alpha = MS/PS \quad (10.9a)$$

и, так как

$$n^\beta + n^\gamma = PM/PS, \quad (10.9b)$$

мы получаем

$$n^\beta = \frac{RS}{RQ} \frac{PM}{PS}, \quad n^\gamma = \frac{QS}{QR} \frac{MS}{PS}. \quad (10.9b)$$

Результаты, полученные для трехфазного равновесия, можно использовать и для четырехфазного. Фигуративная точка M на рис. 10.8, б, может также отображать смесь из жидкости, находящейся в равновесии с фазами α , β и γ , представленными точками P , Q , R .

10.1.4. Четырехфазное равновесие

Рассмотрим в общих чертах варианты фазовых диаграмм, представленных на рис. 10.9. Жидкая фаза на рис. 10.9, а находится в равновесии с фазами α , β и γ

$$l = \alpha + \beta + \gamma. \quad (10.10)$$

На рис. 10.9, б точка $L(l)$ лежит вне треугольника RPQ , а точка $R(\gamma)$ принадлежит треугольнику LPQ и, следовательно, можно записать:

$$\gamma = l + \alpha + \beta. \quad (10.11)$$

¹ S , Q , R лежат на одной линии в соответствии с уравнением (10.7), а M , P , S — в соответствии с (10.8).

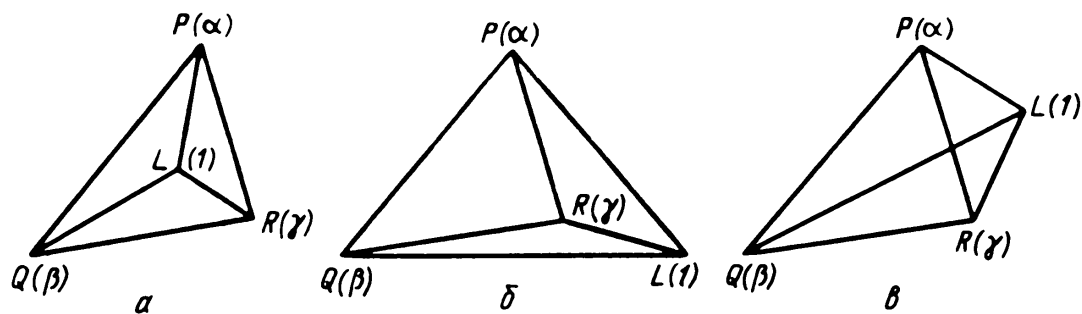


Рис. 10.9. Три четырехфазных равновесия:
 $a - Ж = \alpha + \beta + \gamma$, $б - \gamma = \alpha + \beta + Ж$, $в - Ж + \beta = \alpha + \gamma$

На рис. 10.9, в представлен случай, когда состав фазы лежит вне треугольника, образованного составами трех других фаз. Тогда равновесие можно описать следующим образом:

$$l + \beta = \alpha + \gamma. \quad (10.12)$$

По аналогии с терминологией, принятой при рассмотрении двойных фазовых диаграмм, заметим, что уравнение (10.10) отражает эвтектическую реакцию, а уравнение (10.12) перитектическую. Уравнение (10.11) можно рассматривать как сумму эвтектической и перитектической реакций, которую иногда называют квазиперитектической [3]. В книге Райниса [2] равновесия типов (10.10) – (10.12) рассматриваются как реакции I, II и III классов соответственно.

Пример четырехфазной диаграммы с эвтектической реакцией типа (10.10) представлен на рис. 10.5. В [2], [3] широко представлены хорошо выполненные диаграммы с разными вариантами соотношений между фазами (включая перитектическое и квазиперитектическое равновесие).

10.2. ЗАМЕЧАНИЯ ПО ГРАФИЧЕСКОМУ ПРЕДСТАВЛЕНИЮ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

С увеличением числа компонентов сложность системы резко возрастает. Мы показали, что тройную систему при постоянном давлении можно отобразить трехмерной моделью. Для четырехкомпонентной системы нужна четырехмерная модель, а для системы из m компонентов – m -мерная.

Фазовые соотношения в четырехкомпонентной системе обычно описывают аналогично фазовым соотношениям трехкомпонентной системы, т.е. на базе равностороннего треугольника Гиббса. Только в этом случае используется равносторонний тетраэдр, все его ребра имеют одну и ту же длину, а все грани – равносторонние треугольники. Рассмотрим точку M внутри такого тетраэдра (рис. 10.10) и обратим внимание, что сумма расстояний от точки M до четырех граней тетраэдра не зависит от положений от точки M . Следовательно, перпендикуляры Ma , Mb , Mc и Md к граням BDC , ACD , ABD и ABC можно использовать для выражения концентраций компонентов 1, 2, 3 и 4. Углы (вершины) тетраэдра изображают чистые компоненты системы, ребра – двойные, а грани – тройные подсистемы.

Этот метод описания можно распространить на любую систему из m компонентов. Для этого используется $(m - 1)$ -мерный полиэдр. Вершины его по-прежнему отображают чистые компоненты, а каждому ребру ставят в соответствие двойную систему, компоненты которой соответствуют пересекаемым вершинам. Концентрации X_i ($i = 1, 2, \dots, m$) любой фигуративной точки M системы получаются как расстояния от точки M до $(m - 2)$ -мерных граней полиэдра. Аналогичным путем можно распространить на многокомпонентные системы правило

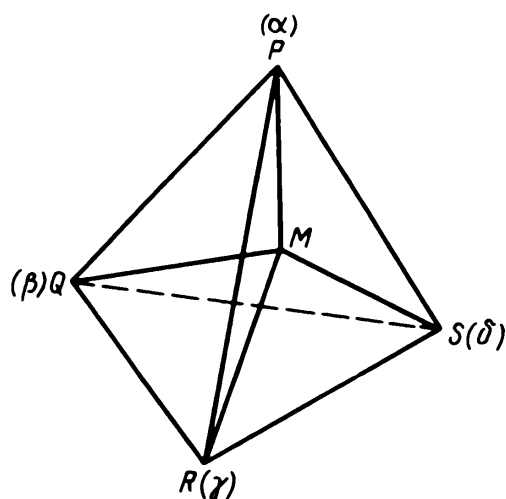
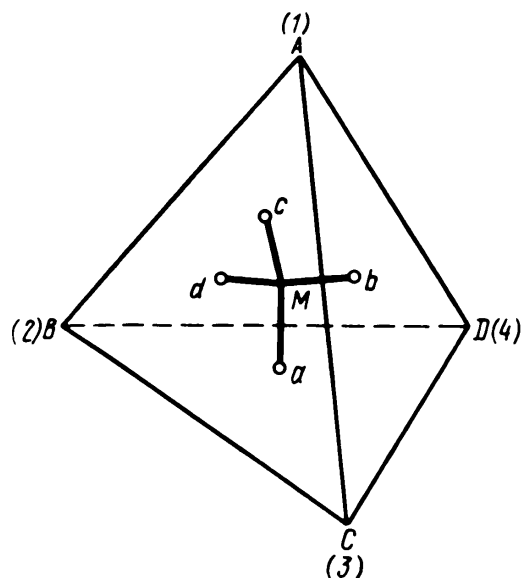


Рис. 10.10. Концентрационный равносторонний тетраэдр для графического представления четырехкомпонентной системы. Длины перпендикуляров Ma , Mb , Mc , Md к граням тетраэдра определяют концентрации компонентов 1–4

Рис. 10.11. Графическое пояснение правила рычага в четырехкомпонентной системе:

n^α = отношению объемов V_{MQRS}/V_{PQRS} n^β = отношению объемов V_{MPRS}/V_{PQRS} и т.д.

рычага. Например, если в точке M сосуществуют фазы α , β , γ и δ , изображенные точками P , Q , R и S (рис. 10.11), то точка M будет центром тяжести полиэдра $PQRS$, если вес, численно равный числу молей фазы α (n^α), располагается в точке P , n^β – в точке Q , n^γ – в точке R и n^δ – в точке S . Таким образом значение n^α есть отношение объемов $MQRS$ и $PQRS$ и аналогично для числа молей n^β , n^γ и n^δ . В [4] можно найти другие способы описания фазовых диаграмм и фазовых равновесий многокомпонентных систем.

Отметим, что исключительно полезно рассматривать плоские сечения многомерной фазовой диаграммы. Если такое сечение делают параллельно температурной оси, то получается псевдобинарная система, если перпендикулярно – то изотермический разрез. Более того, для уменьшения числа координат можно рассматривать сечение с постоянным соотношением концентраций компонентов (а именно X_i/X_j) или с постоянной концентрацией определенного компонента. Тогда рассматривается только сумма концентраций определенных компонентов, такой прием часто используется, когда свойства компонентов близки (например, для силикатных систем это будут основные оксиды MgO и CaO [5]).

10.3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ И РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГИББСА

В гл. 9 было показано, что использование параметров взаимодействия приводит к удобному аналитическому описанию свойств многокомпонентных фаз в областях с малым содержанием добавок. В этом разделе мы выведем другие аналитические выражения, которые удобно использовать в широкой области концентраций. Для простоты будем искать выражения в форме полиномов, а в качестве координаты состава будем рассматривать мольные доли компонентов. Такой выбор основан на статистико-термодинамической модели растворов внедрения, для растворов замещения более удобными могут оказаться другие подходы; обобщая можно отметить, что именно модель диктует способ описания энергии Гиббса.

Если в широкой области составов экспериментально изучено поведение одного компонента, то поведение всех других компонентов можно определить по уравнению Гиббса–Дюгема, а также рассчитать избыточную мольную энергию Гиббса, по формуле¹:

$$G^E = RT \sum_i^m X_i \ln \gamma_i. \quad (10.13)$$

Но если термодинамические свойства индивидуального компонента не определены достаточно надежно, то следует искать аналитическое выражение для энергии Гиббса G^E , а затем вычислять коэффициенты активности компонентов. Мы рассмотрим оба подхода.

10.3.1. Аналитическое выражение интегральной энергии Гиббса

Для любой фазы

$$G = \sum_{i=1}^m X_i \mu_i^* = RT \sum_{i=1}^m X_i \ln X_i + G^E, \quad (10.14)$$

где μ_i^* — химический потенциал чистого компонента i с той же структурой, что и рассматриваемая фаза и поэтому проблема поиска выражения для функции G сводится к нахождению выражения для функции G^E . Степень полинома G^E и, следовательно, число параметров, входящих в это выражение, зависит от количества и точности данных, которыми мы располагаем. Например, если мы имеем n точек, то число параметров, входящих в искомое выражение не может превысить n . А если учесть, что каждая точка имеет экспериментальную погрешность, то число параметров заметно снизится. Определение числа оптимальных параметров является классической проблемой математической статистики, и потому: сколько существует вариантов регрессионного анализа, столько и компьютерных программ их реализации. Оптимальное решение исследователю часто подсказывает его интуиция.

Простейшее выражение для G^E отвечает условию идеальности: $G^E = 0$. И хотя этот случай редко встречается, для грубой оценки он весьма полезен. Следующим в порядке возрастания сложности является выражение для регулярных растворов

$$G^E \triangleq \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j>i}^m X_i X_j \Omega_{ij}. \quad (10.15)$$

Например, для тройной системы оно может выглядеть так:

$$G^E = X_1 X_2 \Omega_{1,2} + X_1 X_3 \Omega_{1,3} + X_2 X_3 \Omega_{2,3}. \quad (10.16)$$

Каждый член представляет собой вклад двойной системы $i-j$. Следовательно, в этой модели свободная энергия Гиббса получается в виде суммы вкладов двойных систем.

В модели регулярного раствора избыточная энтропия равна 0. В модели квази-регулярного раствора делается дополнительное предположение о том, что не обязательно избыточная энтропия $S^E = 0$ [6]. Это приводит к выражению

$$G^E = \sum_{i,j} X_i X_j \Omega_{ij} [1 - (T/\tau_{ij})]. \quad (10.17)$$

¹ Для краткости индекс "m" в дальнейшем опустим.

При отсутствии данных по энтропии часто предполагают, что величины τ_{ij} равны некоторой постоянной τ . Для тройных систем часто принимают, что свойства раствора описываются суммой двойных вкладов и выборочных тройных. Тогда запишем:

$$G^E = G_{1-2}^E + G_{1-3}^E + G_{2-3}^E + G_{1-2-3}^E, \quad (10.18)$$

где G_{i-j}^E — аналитическое выражение G^E для двойной системы $i-j$ [см. (7.42) и (7.43)] и G_{1-2-3}^E — выборочные тройные вклады. Например, G_{1-2}^E можно представить в следующем виде:

$$G_{1-2}^E = X_1 X_2 (A_{210} X_1 + A_{120} X_2 + A_{220} X_1 X_2). \quad (10.19)$$

Выражения G_{1-3}^E и G_{2-3}^E могут быть получены из уравнения (10.19) при замене соответствующих индексов. Величину G_{1-2-3}^E можно записать в виде

$$G_{1-2-3}^E = X_1 X_2 X_3 A_{111}, \quad (10.20a)$$

или

$$G_{1-2-3}^E = X_1 X_2 X_3 (A_{211} X_1 + A_{121} X_2 + A_{112} X_3). \quad (10.20b)$$

Очевидно, что эти выражения можно использовать для любого числа параметров. Тем не менее, особенно при описании металлических растворов, редко используют более чем три тройных параметра. Отметим также, что если коэффициент A предполагается зависящим от температуры, то его удобно записывать в виде $A [1 - (T/\tau)]$.

Аналогично мы можем рассмотреть четырехкомпонентную систему. Запишем

$$G^E = G_{1-2}^E + G_{1-3}^E + G_{1-4}^E + G_{2-3}^E + G_{2-4}^E + G_{3-4}^E + G_{1-2-3}^E + G_{1-2-4}^E + G_{1-3-4}^E + G_{2-3-4}^E + G_{1-2-3-4}^E, \quad (10.21)$$

где

$$G_{1-2-3-4}^E = X_1 X_2 X_3 X_4 A_{1111}, \quad (10.22a)$$

или для добавочных параметров

$$G_{1-2-3-4}^E = X_1 X_2 X_3 X_4 (A_{2111} X_1 + A_{1211} X_2 + A_{1121} X_3 + A_{1112} X_4) \quad (10.22b)$$

и т.д. (таким путем можно ввести любое число параметров).

Следует обратить внимание, что p — число коэффициентов резко возрастает с увеличением степени полинома (N), которым описывают свойства раствора. Можно показать [7], что:

$$p = \sum_{q=2}^N C_m^q C_{N-1}^{q-1} = C_{m+N-1}^N - m, \quad (10.23)$$

где q — порядковый номер коэффициентов, а C_j^i — число перестановок $j!/(j-i)!$. Например, для тройной системы при $N = 3$ (полином третьего

порядка) общее число параметров – семь: шесть двойных и один тройной (A_{111}). Для полинома четвертой степени необходимо 12 коэффициентов. При описании четырехкомпонентной системы полиномом третьего порядка необходимо использовать 16 коэффициентов, а для полинома четвертого порядка требуется 31 коэффициент: 18 двойных параметров, 12 тройных и один четвертого порядка.

Отметим, что при описании многокомпонентных систем, например с помощью уравнения (10.21) для четырехкомпонентной системы не обязательно, чтобы все выражения, описывающие пары $i-j$, тройки $i-j-k$ имели одинаковый порядок. Одни подсистемы могут быть описаны большим числом членов, другие – меньшим, при этом подход, рассмотренный выше, достаточно гибок, чтобы приспособить его к любому варианту.

Хотя такой подход и удобен, тем не менее он не лишен некоторых недостатков. Чтобы разобраться в них, обратимся к уравнению (10.18) и предположим, что свойства раствора 1–2 хорошо описываются квазирегулярной моделью. Подставив вклад бинарных составляющих G_{1-2}^E в виде

$$G_{1-2}^E = X_1 X_2 (\alpha X_1 + \beta X_2) \quad (10.24)$$

или

$$G_{1-2}^E = X_1 X_2 [\alpha + (\beta - \alpha) X_2] \quad (10.25)$$

в уравнение (10.18) мы не получим эквивалентной формулы, так как X_1 не равен $1 - X_2$ в тройной системе. По соображениям симметрии [лучше для этого использовать (10.24) вместо (10.25)], можно несколько снизить произвольность в задании функции, но тогда и результат выйдет иным. Первоначальное аналитическое представление совершенно произвольно и целиком зависит от решения исследователя, однако он обязан однозначно обосновать сделанный им выбор.

Коль скоро будет найдено выражение для энергии Гиббса, то из него легко получить выражения для коэффициентов активности (см. 2.3.2)

$$G_i^E = RT \ln \gamma_i = G^E + \sum_{j=2}^m (\delta_{ij} - X_j) \frac{\partial G^E}{\partial X_j}, \quad (10.26)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера ($\delta_{ij} = 0$ для $i \neq j$ и $\delta_{ij} = 1$ для $i = j$).

Например, читатель легко может убедиться, что если функция G^E трехкомпонентного раствора описана полиномом четвертой степени [а именно: использованы уравнения (10.18), (10.19) и (10.20)], то выражения для $\ln \gamma_i$ будут иметь вид

$$\ln \gamma_1 = (\ln \gamma_1)_{1-2} + (\ln \gamma_1)_{1-3} + (\ln \gamma_1)_{1-2-3}, \quad (10.27)$$

где

$$RT(\ln \gamma_1)_{1-2} = 2X_1(1 - X_1)X_2A_{210} + (1 - 2X_1)X_2^2A_{120} + X_1(2 - 3X_1)X_2^2A_{220}, \quad (10.28a)$$

$$RT(\ln \gamma_1)_{1-3} = 2X_1(1 - X_1)X_3A_{201} + (1 - 2X_1)X_3^2A_{102} + X_1(2 - 3X_1)X_3^2A_{202} \quad (10.28b)$$

и

$$RT(\ln \gamma_1)_{1-2-3} = X_2X_3[-(2X_2A_{021} + 2X_3A_{012} + 3X_2X_3A_{022}) + X_1(2 - 3X_1)A_{211} + (1 - 3X_1)(X_2A_{121} + X_3A_{112})]. \quad (10.28b)$$

Выражения для γ_2 и γ_3 можно легко получить, заменяя индексы (а именно для $\ln \gamma_2$: $X_1 \rightarrow X_2$, $X_2 \rightarrow X_3$, $X_3 \rightarrow X_1$ и $A_{ijk} \rightarrow A_{kij}$). Более подробно описание этих соотношений можно найти в [7].

В качестве примера рассмотрим тройную систему Bi-Pb-Zn при 793 К. Ее свойства можно описать уравнением [7]:

$$G^E/(RT) = [G^E/(RT)]_{\text{Bi-Pb}} + [G^E/(RT)]_{\text{Bi-Zn}} + [G^E/(RT)]_{\text{Pb-Zn}} + [G^E/(RT)]_{\text{Bi-Pb-Zn}}, \quad (10.29)$$

где

$$[G^E/(RT)]_{\text{Bi-Pb}} = X_{\text{Bi}}X_{\text{Pb}} [(-0,69 \pm 0,01)X_{\text{Bi}} + (-0,635 \pm 0,01)X_{\text{Pb}} + (-0,35 \pm 0,02)X_{\text{Bi}}X_{\text{Pb}}], \quad (10.30)$$

$$[G^E/(RT)]_{\text{Bi-Zn}} = X_{\text{Bi}}X_{\text{Zn}} [(1,5 \pm 0,15)X_{\text{Bi}} + (3,3 \pm 0,15)X_{\text{Zn}} + (-3,2 \pm 0,4)X_{\text{Bi}}X_{\text{Zn}}], \quad (10.31)$$

$$[G^E/(RT)]_{\text{Pb-Zn}} = X_{\text{Pb}}X_{\text{Zn}} [(2,6 \pm 0,1)X_{\text{Pb}} + (4,5 \pm 0,1)X_{\text{Zn}} + (-1,6 \pm 0,2)X_{\text{Pb}}X_{\text{Zn}}], \quad (10.32)$$

$$[G^E/(RT)]_{\text{Bi-Pb-Zn}} = X_{\text{Bi}}X_{\text{Pb}}X_{\text{Zn}} [(2,5 \pm 0,25)X_{\text{Bi}} + (2,3 \pm 0,2)X_{\text{Pb}} + (-0,2 \pm 0,2)X_{\text{Zn}}]. \quad (10.33)$$

Кривые постоянной активности, рассчитанные по уравнениям (10.27) и (10.28) прекрасно согласуются с данными и результатами расчетов Валенти с сотр. [8] (рис. 10.12).



Рис. 10.12. Кривые постоянной активности (изоактивности) Zn (а), Bi (б) и Pb (в) в системе Zn-Bi-Pb при 793 К. Штриховые линии соответствуют данным [8]

Если мы имеем данные по двойным системам, а данные по тройным отсутствуют, то свободную энергию Гиббса тройной системы можно рассчитать по свойствам предельных двойных систем по уравнению (10.18), принимая $G_{1-2-3}^E = 0$ (а именно $A_{1,1,1} = 0$ в уравнении (10.20)). Такой метод расчета, разумеется, не является простой интерполяцией.

Существует много формул для расчета свойств тройных систем по свойствам их предельных бинарных систем. Одна из формул предложена Кохлером [9]. Ее можно записать в следующем виде:

$$G^E = (X_1 + X_2)^2 (G_{1-2}^E) X_1/X_2 + (X_1 + X_3)^2 (G_{1-3}^E) X_1/X_3 + (X_2 + X_3)^2 (G_{2-3}^E) X_2/X_3, \quad (10.34)$$

где $(G_{i-j}^E) X_i/X_j$ — величина G^E бинарной системы $i-j$, рассчитанная для граничного состава X_i/X_j . На рис. 10.13, а ясно показано как выбирают граничные составы.

Другая формула, предложенная Колине [10]:

$$G^E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^m \frac{X_i}{1 - X_j} (G_{i-j}^E) X_j \quad (10.35)$$

подходит для любого числа компонентов.

На рис. 10.13, б показаны для случая тройной системы составы предельных двойных подсистем, для которых рассчитывается избыточная энергия Гиббса. Если двойные подсистемы предполагаются регулярными, то можно показать, что использование уравнения Кохлера или Колине приводит к тому, что тройные растворы могут быть описаны на основе регулярной модели. Для этого обратим внимание, что в (10.34)

$$(G_{i-j}^E) X_i / X_j = [X_i / (X_i + X_j)] [X_j / (X_i + X_j)] \Omega_{ij}, \quad (10.36)$$

а в (10.35)

$$(G_{i-j}^E) X_j = X_j (1 - X_j) \Omega_{ij}. \quad (10.37)$$

Обзор существующих аналитических выражений для описания свойств тройных систем на основе свойств двойных подсистем можно найти в статье Ансара [11].

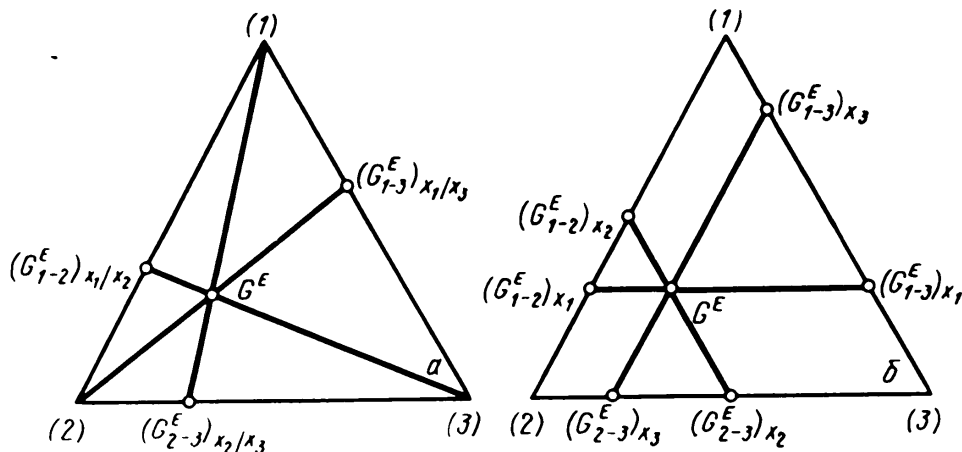


Рис. 10.13. Геометрические представления членов уравнений: а — Кохлера (10.34), б — Колине (10.35)

10.3.2. Аналитическое представление активностей

Во введении к гл. 3 отмечалось, что если известна термодинамическая активность одного из компонентов в широкой области составов, то значения активностей других компонентов в этой области составов можно вычислить, интегрируя уравнение Гиббса–Дюгема

$$\sum_{i=1}^m X_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (10.38)$$

В гл. 7 было рассмотрено графическое интегрирование этого уравнения для двойных систем. Графическое интегрирование также возможно и для многокомпонентных систем. Однако это слишком трудоемкая работа даже для тройных систем, тогда как аналитическое интегрирование выполнить существенно легче.

Допустим, что измерена активность компонента 1 в тройной системе и статистическими методами подобраны коэффициенты $J_{n_2, \dots, n_i, \dots, n_m}^{(1)}$ полинома

$$\ln \gamma_1 = \sum_{n_2} \dots \sum_{n_j} \dots \sum_{n_m} J_{n_2, \dots, n_i, \dots, n_m}^{(1)} X_2^{n_2} \dots X_j^{n_j} \dots X_m^{n_m}, \quad (10.39)$$

а его порядок $N = \sum_{j=2}^m n_j$. Из самого определения N следует, что

$$J_{n_2, \dots, n_j, \dots, n_m}^{(1)} = 0 \text{ для } \sum_{j=2}^m n_j > N. \quad (10.40)$$

При рассмотрении параметров взаимодействия (см. 9.2.5 и 9.3.2) мы видели, что коэффициенты $J^{(i)}$ и Φ полиномов, описывающих функции $\ln \gamma_i$ и $G^E/(RT)$ от переменных $X_2, \dots, X_j, \dots, X_m$ связаны с коэффициентами выражения для $\ln \gamma_1$ следующими уравнениями:

$$J_{n_2, \dots, n_i, \dots, n_m}^{(i)} = J_{n_2, \dots, n_i, \dots, n_m}^{(1)} - [(n_i + 1)/\sum n_j] J_{n_2, \dots, n_i+1, \dots, n_m}^{(1)}, \quad (10.41)$$

$$\Phi_{n_2, \dots, n_i, \dots, n_m} = -[(\sum n_j) - 1]^{-1} J_{n_2, \dots, n_i, \dots, n_m}^{(1)}. \quad (10.42)$$

Эти соотношения можно использовать для вывода выражений $\ln \gamma_i$ и $G^E/(RT)$. Заметим также, что из (10.40) следует:

$$J_{n_2, \dots, n_j, \dots, n_m}^{(i)} = J_{n_2, \dots, n_j, \dots, n_m}^{(1)} \text{ для } \sum_{j=2}^m n_j = N, \quad (10.43)$$

и полиномы, описывающие $\ln \gamma_i$ и $G^E/(RT)$, имеют тот же порядок N . Более того, если аналитические выражения справедливы для всей области составов рассматриваемой диаграммы и стандартное состояние для всех компонентов принято по Раулю, то

$$(\ln \gamma_i)_{X_i=1} = 0 \quad (i = 2, 3, \dots, m) \quad (10.44)$$

и следовательно,

$$\sum_{p=0}^N J_{0, \dots, n_i=p, \dots, 0}^{(i)} = 0 \quad (i = 2, 3, \dots, m). \quad (10.45)$$

Так как и $J_{0, \dots, n_i=0, \dots, 0}^{(1)}$ и $J_{0, \dots, n_i=1, \dots, 0}^{(1)}$ равны 0 по закону Рауля, то уравнение (10.45) с учетом уравнения (10.41) будет иметь следующий вид

$$J_{0, \dots, 0, \dots, 0}^{(i)} = \Phi_{0, \dots, n_i=1, \dots, 0} = \sum_{p=2}^N \frac{1}{p-1} J_{0, \dots, n_i=p, \dots, 0}^{(1)} \quad (10.16)$$

Таким образом, если найдены полиномы, описывающие функции $\ln \gamma_1$, то по уравнениям (10.41), (10.42) и (10.49) можно легко получить выражения для $G^E/(RT)$ и $\ln \gamma_i$. Соответствующие расчеты легко можно осуществить на компьютере (программа была разработана Гайя [7]).

10.3.3. Графическое интегрирование уравнения Гиббса–Дюгема

Графическое интегрирование уравнения Гиббса–Дюгема широко распространено на практике и может быть выполнено несколькими методами. Упомянем, например, методы Даркена [12], Вагнера [13], Шухмана [14], Гоксена [15], Гайя и Люписа [7].

В качестве примера использования этих методик рассмотрим кратко последнюю.

Допустим, что активность компонента 1 известна и мы хотим рассчитать избыточную энергию Гиббса и коэффициенты активности какого-либо компонента в точке P , определяющей состав с мольными долями компонентов X_1, X_2, \dots, X_m (рис. 10.14). Пусть точка O представляет чистый компонент 1, а точка Q ,

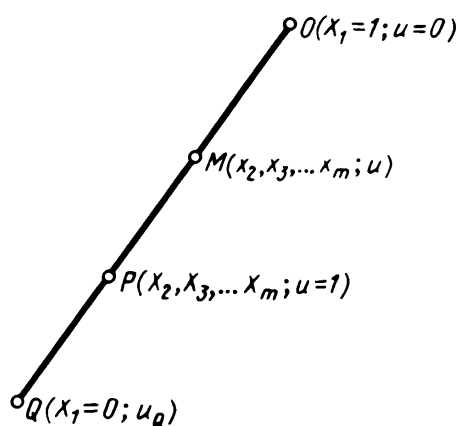


Рис. 10.14. Путь, по которому интегрируют уравнение Гиббса – Дюгема, $u = x_i/X_i$ для $i = 2, 3, \dots, m$

лежащая на линии OP , соответствует мольной доле $X_1 = 0$. Положение любой выбранной точки M на линии OP можно определить, вводя параметр u :

$$OM = uOP, \quad (10.47a)$$

или, если обозначить через x_i мольные доли компонентов сплава M :

$$x_i = uX_i \quad (\text{для } i = 2, 3, \dots, m), \quad (10.47b)$$

то уравнение (10.26) можно переписать в виде

$$\ln \gamma_1 = G^E/(RT) - \sum_{j=2}^m x_j \partial [G^E/(RT)] / \partial x_j. \quad (10.48)$$

Отметим также, что для всех точек, принадлежащих линии OP , избыточная энергия Гиббса зависит только от u :

$$G^E(x_2, \dots, x_m) = G^E(uX_2, \dots, uX_m) = g(u). \quad (10.49)$$

Так как

$$\frac{dg}{du} = \sum_{j=2}^m \frac{\partial G^E}{\partial x_j} \frac{dx_j}{du} = \frac{1}{u} \sum_{j=2}^m x_j \frac{\partial G^E}{\partial x_j}, \quad (10.50)$$

уравнение (10.48) приобретает вид

$$\ln \gamma_1 = g/(RT) - [u/(RT)] dg/du \quad (10.51)$$

или

$$d[g(uRT)^{-1}]/du = -(\ln \gamma_1)/u^2 \quad (10.52)$$

Интегрирование от точки 0 до точки P дает

$$\left(\frac{g}{uRT}\right)_{u=1} - \left(\frac{g}{uRT}\right)_{u=0} = - \int_0^1 \frac{\ln \gamma_1}{u^2} du. \quad (10.53)$$

Более того, так как

$$g/(RT) = X_1 \ln \gamma_1 + \sum_{i=2}^m X_i \ln \gamma_i = X_1 \ln \gamma_1 + u \sum_{i=2}^m x_i \ln \gamma_i, \quad (10.54)$$

для $u = 0$

$$[g/(uRT)]_{u=0} = \sum_{i=2}^m X_i \ln \gamma_i^\infty, \quad (10.55)$$

потому что $\ln \gamma_i$ есть величина порядка u^2 (закон Рауля). Следовательно, уравнение (10.53) принимает вид

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=2}^m X_i \ln \gamma_i^\infty - \int_0^1 \frac{\ln \gamma_1}{u^2} du. \quad (10.56a)$$

Если мы располагаем экспериментальными данными по свойствам разбавленного раствора, в котором растворителем является компонент 1, то интегрирование удобно проводить между точками P и 0, для точки 0 избыточная энергия Гиббса обычно известна (так как подсистему из $m-1$ компонентов обычно интегрируют раньше, чем систему из m компонентов). Тогда уравнение (10.56) записывается как

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=2}^m X_i (\ln \gamma_i)_Q + \int_1^Q \frac{\ln \gamma_1}{u^2} du. \quad (10.56)$$

Расчет $\ln \gamma_i$ основан на использовании формулы

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_1 + \partial [G^E/(RT)] / \partial X_i, \quad (10.57)$$

которая является следствием (10.26). Можно показать, что после некоторых преобразований ее можно привести к виду

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\infty + \ln \gamma_1 - \int_0^1 \frac{1}{u} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_i} du \quad (10.58a)$$

или

$$\ln \gamma_i = (\ln \gamma_i)_Q + \ln \gamma_1 + \int_1^{n_Q} \frac{1}{u} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_i} du. \quad (10.58b)$$

По графику зависимости $\ln \gamma_1$ от мольной доли X_i при постоянстве мольных долей всех других компонентов можно определить величину $\partial \ln \gamma_1 / \partial X_i$. По графикам зависимостей подынтегрального выражения в (10.56) и (10.58) вдоль псевдобинарных линий (используем точки фазовой диаграммы вплоть до угла 0, где находится чистый компонент 1) и от параметра u определяются значения интегралов и соответственно G^E и $\ln \gamma_i$.

Установлено, что в тройной системе графическое интегрирование в широкой области составов по точкам, отстоящим на 0,1 мольной доли, требует обработки около 215 кривых (20 по зависимости $\ln \gamma_1$ от X_2 и X_3 для получения $\partial \ln \gamma_1 / \partial X_2$ и $\partial \ln \gamma_1 / \partial X_3$ и 195 графиков подынтегральных выражений). Другие методы, упомянутые в начале раздела требуют не меньших усилий. Поэтому аналитическое интегрирование, если оно возможно, всегда предпочтительнее.

10.4. РАСЧЕТ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

На рис. 10.4 было показано, что знание энергии Гиббса для фаз многокомпонентной системы дает возможность установить фазовую диаграмму системы. Принципиально это возможно сделать, если распространить на многокомпонентные системы способы, разработанные для двойных систем. Однако, если построение общей касательной к двум кривым не вызывает трудностей, то построить касательную плоскость к двум поверхностям тройной системы намного сложнее, и с увеличением числа компонентов задача серьезно усложнится. Аналитического решения в общем виде не существует, поэтому разрабатываются разные численные методы решения подобных задач на ЭВМ.

В гл. 8 п. 8 рассмотрены методы расчета состава двух равновесно сосуществующих фаз двойной системы. Составы трех равновесно сосуществующих фаз в тройной системе при заданной температуре можно легко получить по точкам пересечений двух конод (которые определяются по расчетам двухфазных равновесий). В системе, состоящей из четырех или более компонентов, области, соответствующие равновесному сосуществованию более, чем двух фаз, могут быть рассчитаны по двухфазным равновесиям (при рассмотрении сечений двух поверхностей). Итак, для расчета фазовых диаграмм, в которых равновесных фаз больше двух, необходимо сначала рассчитать двухфазные равновесия. Метод для расчета двойных систем, частично рассмотренный нами, основан на решении двух уравнений, выражающих равенство химических потенциалов каждого компонента в двух фазах. Принципиально тот же подход используется в работах [16–19]. При большом числе компонентов этими методами воспользоваться нелегко и предпочтительнее использовать минимизацию энергии Гиббса системы. Спенсер [20] использовал этот принцип при симплекс-планировании, разработанном Нельдером и Мидом [21], а Гайе и Люпис [22], основываясь на тех же принципах, развили последовательную методику расчета, которая вкратце описана ниже.

10.4.1. Определение условий равновесия между двумя фазами посредством минимизации энергии Гиббса

Рассмотрим изотермическое сечение границ двухфазной области на многокомпонентной фазовой диаграмме, которое схематически представлено на рис. 10.15. Пусть X_i^0 ($i = 1, 2, \dots, m$) — мольные доли компонентов в выбранной точке P двухфазной области, и в этой точке находится n^α молей фазы α и n^β молей фазы β . Составы этих фаз представлены точками Q_α и Q_β и мольные доли компонентов в этих точках есть X_i^α и X_i^β . Цель расчета фазового равновесия состоит в определении для любой заданной точки P двухфазной области $2m + 2$ неизвестных чисел молей n^α, n^β и мольных долей X_i^α и X_i^β (для $i = 1, 2, \dots, m$), которые определяют положение коноды $Q_\alpha Q_\beta$.

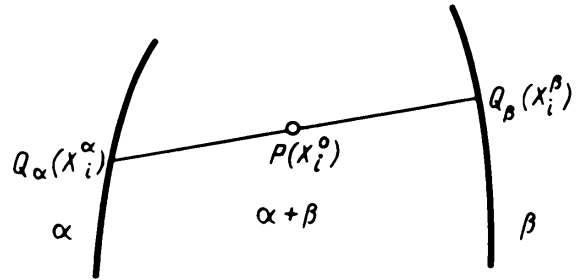


Рис. 10.15. Сечение многокомпонентной фазовой диаграммы

С помощью баланса масс для $2m + 2$ неизвестных получим $m + 2$ соотношений

$$X_1 = 1 - \sum_{i=2}^m X_i^\nu \quad (\nu = \alpha, \beta), \quad (10.59a)$$

$$n^\alpha + n^\beta = 1, \quad (10.59б)$$

$$n^\alpha X_i^\alpha + n^\beta X_i^\beta = X_i^0 \quad (i = 2, 3, \dots, m). \quad (10.59в)$$

Еще m уравнений можно получить из условий равновесия. Величины мольных долей X_i^α и X_i^β и количества фаз n_α, n_β должны быть такими, чтобы величина энергии Гиббса системы G_S была минимальной с учетом соотношений (10.59). Заметим также, что

$$G_S = n^\alpha G^\alpha + n^\beta G^\beta,$$

где G^α и G^β — мольные энергии Гиббса фаз α и β .

При заданной температуре T энергию Гиббса фазы α или β можно выразить через величины мольных долей X_i ($i = 1, 2, \dots, m$) в соответствии с уравнениями, описанными в разделе 10.3.1. Таким образом функция G_S , которую следует минимизировать, содержит и логарифмические и полиномиальные члены, и уравнения связи между переменными нелинейны. Для задачи, сформулированной таким образом, существуют разные методы решения. Один из таких методов разработан Гае и Люписом [22], хотя при большом количестве расчетов эти же авторы используют более простой ступенчатый способ.

10.4.2. Ступенчатый расчет изотермического сечения

Рассмотрим два соседних равновесных состояния, изображенных на рис. 10.16 точками P и P' . Изменение энергии Гиббса DG_S при переходе от одного состояния к другому, а именно от известного равновесного состояния с мольными долями X_i^α и X_i^β суммарного состава X_i^0 к неизвестному равновесному составу

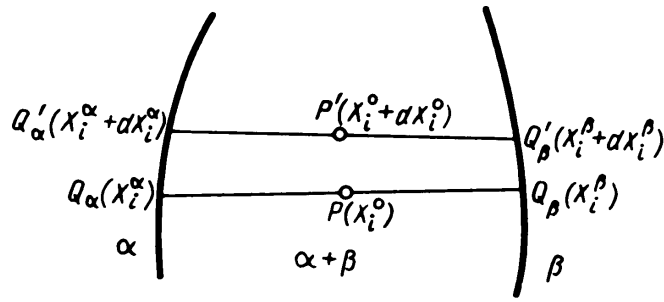


Рис. 10.16. Представление двух соседних равновесных состояний в многокомпонентной системе

ву $X_i^0 + dX_i^0$ можно аппроксимировать рядом Тейлора второго порядка с параметрами dn_α , dX_i^α и dX_i^β ($i = 2, \dots, m$). Так как $du_\alpha = -du_\beta$,

$$dG^s = (G^\alpha - G^\beta) dn_\alpha + \sum_{i=2}^m (n_\alpha G_i'^\alpha dX_i^\alpha + n_\beta G_i'^\beta dX_i^\beta) + \\ + \sum_{i=2}^m (G_i'^\alpha dX_i^\alpha - G_i'^\beta dX_i^\beta) dn_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i,j=2}^m (n_\alpha G_{ij}'' dX_i^\alpha dX_j^\alpha + \\ + n_\beta G_{ij}'' dX_i^\beta dX_j^\beta), \quad (10.61)$$

где $G_i'^\nu$ и $G_{ij}''^\nu$ есть производные первого и второго порядка от молярной энергии Гиббса фазы ν по числу мольных долей, определяющих точку Q_ν . Их находят следующим образом:

$$G_i'^\nu = \mu_i^{*(\nu)} - \mu_1^{*(\nu)} + RT \ln \frac{X_i^\nu}{X_1^\nu} + \frac{\partial G^{E\nu}}{\partial X_i^\nu} \quad (\nu = \alpha, \beta; i = 2, \dots, m) \quad (10.62)$$

и

$$G_{ij}'' = RT \left(\frac{\delta_{ij}}{X_i^\nu} + \frac{1}{X_1^\nu} \right) + \frac{\partial^2 G^{E\nu}}{\partial X_i^\nu \partial X_j^\nu} \quad (\nu = \alpha, \beta; i = 2, \dots, m), \quad (10.63)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера.

При изменении du_α , dX_i^α и dX_i^β выражение для баланса масс можно записать в дифференциальном виде, после дифференцирования уравнения (10.59в):

$$dX_i^\alpha = \frac{1}{n^\alpha + dn^\alpha} [(X_i^\beta - X_i^\alpha) dn^\alpha - n^\beta dX_i^\beta + \\ + dX_i^0 + dn^\alpha dX_i^\beta]. \quad (i = 2, \dots, m). \quad (10.64)$$

Справедливость соотношений (10.59а) и (10.59б) учтена в уравнениях (10.61) и (10.64). По новым $2m - 1$ переменным dn^α , dX_i^α и dX_i^β ($i = 2, \dots, m$), определяющим неизвестную коноду $Q'_\alpha Q'_\beta$ нужно теперь минимизировать функцию dG_s в уравнении (10.61) и обеспечивать выполнение соотношения (10.64). Заменяя в уравнении (10.61) выражения для $m - 1$ переменных dX_i^α через m переменных dn^α и приращение мольной доли dX_i^β ($i = 2, \dots, m$), полученное из соотношения (10.64), и приравняв производные dG_s по dn^α и dX_i^β к нулю, можно получить решение. Таким образом, мы составили систему из m линейных уравнений с m переменными dn^α и dX_i^β ($i = 2, \dots, m$).

Эти уравнения можно представить в матричном и векторном виде:

$$(A)Z = B1 + B2, \quad (10.65)$$

где элементами матрицы (A) и векторов Z , $B1$ и $B2$ являются

$$A_{11} = \sum_{i,j=2}^m (X_i^\beta - X_i^\alpha) (X_j^\beta - X_j^\alpha) G_{ij}''^\alpha, \quad (10.66a)$$

$$A_{1i} = A_{i1} = n^\alpha (G_i'^\alpha - G_i'^\beta) - n^\beta \sum_{j=2}^m (X_j^\beta - X_j^\alpha) G_{ij}''^\alpha \quad (i = 2, \dots, m), \quad (10.66b)$$

$$A_{ij} = A_{ji} = n^\beta (n^\alpha G_{ij}''^\beta + n^\beta G_{ij}''^\alpha) \quad (i, j = 2, \dots, m), \quad (10.66b)$$

$$Z_1 = dn^\alpha \quad (10.67a)$$

$$Z_i = dX_i^\beta \quad (i = 2, \dots, m) \quad (10.67b)$$

$$B1_1 = n^\alpha [(G^\beta - G^\alpha) - \sum_{i=2}^m (X_i^\beta - X_i^\alpha) G_i'^\alpha] \quad (10.68a)$$

$$B1_i = n_\alpha n_\beta (G_i'^\alpha - G_i'^\beta) \quad (i = 2, \dots, m) \quad (10.68b)$$

$$B2_1 = - \sum_{i,j=2}^m (X_i^\beta - X_i^\alpha) G_{ij}''^\alpha dX_j^0 \quad (10.69a)$$

$$B2_i = n^\beta \sum_{j=2}^m G_{ij}''^\alpha dX_j^0 \quad (i = 2, \dots, m) \quad (10.69b)$$

Расчет фазовых границ сводится таким образом к решению системы из m линейных уравнений, которые дают возможность выразить m величин dn^α и dX_i^β ($i = 2, \dots, m$). Величины dX_i^α ($i = 2, \dots, m$) можно получить, используя уравнения связи.

Обратим внимание, что правая часть уравнения (10.65) разделена на два вектора $B1$ и $B2$. Вектор $B1$ является мерой отклонения рассчитанных точек Q_α и Q_β от истинно равновесных точек (из-за ошибок, возникающих при квадратичной аппроксимации поверхности энергии Гиббса), тогда как вектор $B2$ описывает влияние изменения общего состава (его элементы пропорциональны длине вектора dX^0). Такая форма представления удобна, поскольку вычисление равновесных составов, соответствующих точке P' служит проверкой истинности значений равновесных составов точки P . Если отклонение превышает установленную точность, то уравнение $\bar{Z} = (A)^{-1} B1$ можно использовать для итераций при сохранении неизменным общего состава. Если итерация будет сходиться или расходиться слишком медленно, то в крайнем случае следует использовать метод, описанный выше.

Другие детали, касающиеся программы расчета, можно найти в [22]. Интересно, однако, обратить внимание на проблему анализа исходных точек. В вышеописанном ступенчатом методе определение набора пар составов, находящихся в равновесии основано на знании одной пары равновесных точек. Исходными точками могут служить пары равновесно сосуществующих составов, определенных либо экспериментально, либо по предварительным расчетам. Вообще говоря, было бы разумным подобрать пары составов, предположительно находящихся

в равновесии в системе 1-2- ... - (m - 1), состоящей из m - 1 компонентов. Однако такой подбор нельзя использовать в ступенчатом методе расчета, так как, если одна из мольных долей равна 0, то матрица (4) в уравнении (10.65) сингулярна, тем не менее исходные точки для ступенчатого метода можно найти по значениям предельных касательных к сечениям исследуемых границ при $X_m \rightarrow 0$.

10.4.3. Наклоны фазовых границ при бесконечном разбавлении компонента

Рассмотрим пару равновесных точек Q_α и Q_β при $X_m = 0$ (рис. 10.17) и точку Q''_α в плоскости, касательной к фазовой границе $\alpha - (\alpha + \beta)$ в точке Q_α . Конода, проходящая через Q''_α пересекает плоскость, касательную к границе $\beta - (\alpha + \beta)$ в точке Q'_β , и точки Q''_α и Q'_β представляют собой аппроксимацию равновесных точек Q'_α и Q'_β . Координатами точек Q''_α и Q'_β являются

$$X_i^\nu = [X_i^\nu]_{Q_\nu} + dX_i^\nu \quad (i = 1, \dots, m). \quad (10.70)$$

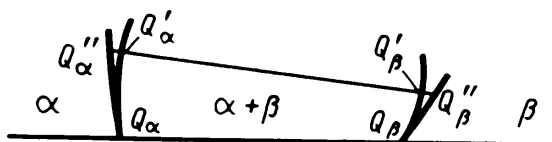


Рис. 10.17. Представление фазовых границ для малых значений X_m

Для удобства предположим, что все отрезки dX_i^α равны нулю, кроме dX_1^α , dX_m^α , dX_k^α , где k - произвольно выбранный компонент. Задав dX_m^α и переписав условия равновесия

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (10.71a)$$

через коэффициенты активности γ_i

$$\mu_i^{*\alpha} + RT \ln X_i^\alpha \gamma_i^\alpha = \mu_i^{*\beta} + RT \ln X_i^\beta \gamma_i^\beta, \quad (10.71b)$$

получим после дифференцирования m соотношений, позволяющих рассчитать приращения dX_k^α и dX_j^β (для $j = 2, \dots, m$), определяющие местоположения точек Q''_α и Q'_β :

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^\alpha}{\partial X_k^\alpha} - \frac{1}{X_1^\alpha} \right) Q_\alpha dX_k^\alpha + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^\alpha}{\partial X_m^\alpha} - \frac{1}{X_1^\alpha} \right) Q_\alpha dX_m^\alpha - \\ & - \sum_{j=2}^m \left(\frac{\partial \ln \gamma_j^\beta}{\partial X_j^\beta} - \frac{1}{X_1^\beta} \right) Q_\beta dX_j^\beta = 0 \end{aligned} \quad (10.72)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i^\alpha}{\partial X_k^\alpha} + \frac{\delta_{ik}}{X_k^\alpha} \right) Q_\alpha dX_k^\alpha + \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^\alpha}{\partial X_m^\alpha} \right) Q_\alpha dX_m^\alpha -$$