

Термодинамика бинарных растворов эвтектического типа с промежуточными фазами постоянного состава

© М.А. Захаров

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
173003 Великий Новгород, Россия

E-mail: theorphy@novsu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2007 г.)

Предложен последовательный метод расчета диаграмм состояния бинарных растворов с промежуточными фазами постоянного состава, основанный на нелинейных преобразованиях концентрационных осей. Данный метод позволяет корректным образом сводить расчет диаграмм состояния с промежуточными фазами к цепочке диаграмм отдельных подсистем. На основе предложенного метода в рамках обобщенной решеточной модели описана термодинамика бинарных растворов эвтектического типа с промежуточными фазами постоянного состава и проведено сравнение с рядом диаграмм состояния реальных бинарных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 07-02-96424-р_центр_а, 07-03-96423-р_центр_а, 07-08-96439-р_центр_а).

PACS: 64.70.Dv, 81.30.Bx, 82.60.Lf

1. Введение

Корректный учет межатомного взаимодействия является одной из центральных проблем термодинамики и статистической физики конденсированных систем. Основные трудности применения подходов *ab initio* общеизвестны: выбор „реальных“ потенциалов межатомного взаимодействия и их параметров [1], расходимость потенциалов и их Фурье-трансформант в окрестности нуля [2], вычисление статистической суммы (интеграла) [3], отсутствие трехмерных решеточных моделей, допускающих точное решение [4–8] и т.д. Поэтому конструктивной альтернативой микроскопическим моделям являются феноменологические подходы, в основе которых лежит разделение межатомного взаимодействия на коротко- и дальнедействующие части. При этом учет плавно меняющейся дальнедействующей части взаимодействий можно осуществлять, например, в приближении самосогласованного поля, а сингулярную короткодействующую часть, описывающую интенсивное межатомное отталкивание, учитывать неявным геометрическим образом с помощью введения „собственных“ размеров частиц [9]. Вместе с тем наряду с короткодействующим отталкиванием в конденсированных системах возможно проявление и короткодействующего притяжения, приводящего к образованию комплексов (химических ассоциатов) [10]. Так, образование устойчивого химического соединения $A_m B_n$ приводит к дополнительной связи между концентрациями компонентов A и B . При минимизации термодинамического потенциала такой системы и исследовании ее равновесных свойств подобная взаимная зависимость компонентов может быть учтена явным образом как дополнительная связь между компонентами [9,10]. Такой подход был реализован в рамках обобщенной решеточной модели растворов с взаимно зависимыми компонентами [11,12],

где рассматривалась термодинамика и диффузионная кинетика подобных систем. Данная работа посвящена развитию нового направления в теории растворов с химической связью, ее цель — разработка универсального метода расчета диаграмм состояния бинарных растворов с промежуточными фазами постоянного состава. В основе предлагаемого метода лежат нелинейные преобразования концентрационных переменных раствора, которые позволяют корректным образом сводить расчет диаграмм состояния указанного выше типа к цепочке диаграмм отдельных подсистем. Отметим, что, исходя из иных предпосылок, авторы работы [13] при построении теории нуклеации в точке эвтектики на основе подхода Гинзбурга–Ландау предложили другой метод нелинейных преобразований, позволяющий находить свободную энергию Гельмгольца бинарных растворов и исследовать термодинамику и кинетику эвтектических систем. Вместе с тем преимущества метода, излагаемого в данной работе, обусловлены по меньшей мере двумя обстоятельствами. Во-первых, предлагаемый метод позволяет простым геометрическим образом решить проблему учета возможной химической связи в растворе, приводящей к образованию устойчивого химического соединения. При этом единственным модельным ограничением является предполагаемое отсутствие диссоциации соединения, которое справедливо для широкого круга бинарных систем с промежуточными фазами постоянного состава ($Al-As$, $Al-Sb$, $Pb-Te$, $Au-Te$, $Ge-Mg$, $Si-Mg$ и т.д.). Во-вторых, данный подход свободен от каких-либо модельных допущений, касающихся явного вида термодинамического потенциала, и тем самым допускает реализацию в рамках практически любой модели раствора. При этом расчет отдельных подсистем исходной диаграммы состояния может корректно осуществляться стандартными методами статистической термодинамики [14,15].

Работа имеет следующую структуру. Во втором разделе излагается метод нелинейных преобразований концентрационных осей. Третий раздел посвящен реализации этого метода в рамках обобщенной решеточной модели применительно к бинарным системам эвтектического типа, интерес к которым традиционно высок (см., например, [16–22]). Наконец, в четвертом разделе проводится сопоставление ряда теоретически рассчитанных диаграмм состояния с соответствующими экспериментальными диаграммами.

2. Метод нелинейных преобразований

Рассмотрим диаграмму состояния бинарного раствора $A-B$ с пренебрежимо малой растворимостью компонентов в твердом состоянии при наличии промежуточной фазы постоянного состава (т.е. конгруэнтно плавящегося химического соединения A_mB_n). Не умаляя общности дальнейших рассуждений, будем рассматривать систему эвтектического типа, схематическая диаграмма состояния которой приведена на рис. 1. Нетрудно видеть, что левая и правая части исходной диаграммы состояния морфологически подобны обычной фазовой диаграмме с простой эвтектикой. Принципиальное отличие обеих частей рис. 1 от диаграммы с простой эвтектикой состоит в том, что мольные доли x компонента B , откладываемые по концентрационной оси, меняются в интервале $0 \leq x \leq n/(m+n)$ для левой подсистемы $A-A_mB_n$ и $n/(m+n) \leq x \leq 1$ для правой подсистемы A_mB_n-B . Как следствие, длины отрезков оси составов, относящиеся к левой и правой частям диаграммы, равны $n/(m+n)$ и $m/(m+n)$ соответственно, в то время как длина концентрационной оси любой диаграммы должна быть равна единице. Указанные отличия и не позволяют непосредственно применять хорошо развитые методы расчета фазовых диаграмм к моделированию отдельных частей диаграмм состояния с промежуточными фазами. С другой стороны, отмеченная проблема может

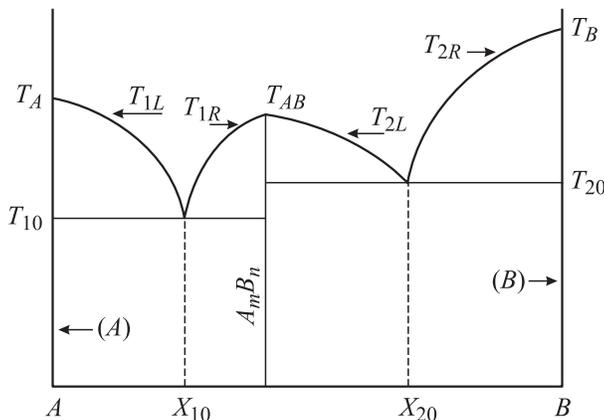


Рис. 1. Диаграмма состояния эвтектического типа с промежуточной фазой постоянного состава при отсутствии взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии.

быть решена с помощью соответствующей замены концентрационных переменных, которую рассмотрим далее.

Обратимся к левой части рис. 1, рассматривая химическое соединение A_mB_n как самостоятельный молекулярный компонент новой бинарной системы $A-A_mB_n$. Тогда мольные доли молекулярного (A_mB_n) и атомного (A) компонентов будут соответственно равны

$$y = \frac{N_{A_mB_n}}{N_A + N_{A_mB_n}}, \quad 1 - y = \frac{N_A}{N_A + N_{A_mB_n}},$$

где N_A и $N_{A_mB_n}$ — суммарные количества частиц атомного и молекулярного компонентов бинарной системы $A-A_mB_n$. Отсюда

$$N_{A_mB_n} = \frac{y}{1-y} N_A. \quad (2)$$

С другой стороны, старая независимая концентрационная переменная x исходного раствора $A-B$ определяется следующим образом:

$$x = \frac{\bar{N}_A}{\bar{N}_A + \bar{N}_B}, \quad (3)$$

где

$$\bar{N}_A = N_A + mN_{A_mB_n}, \quad \bar{N}_B = N_B + nN_{A_mB_n}. \quad (4)$$

В случае отсутствия диссоциации соединения A_mB_n частиц компонента B в свободном виде нет и, следовательно, $N_B = 0$. Подставляя соотношения (4) с учетом (2) в выражение (3), найдем

$$x(y) = \frac{ny}{1-y+(m+n)y}, \quad (5)$$

$$y(x) = \frac{x}{n+(1-m-n)x}.$$

Соотношения (5) устанавливают искомое взаимно однозначное соответствие между старой (x) и новой (y) концентрационными переменными для левой системы $A-A_mB_n$. При этом получаем правильные предельные случаи $y(0) = 0$ и $y(n/(m+n)) = 1$, а также требуемую область значений новой переменной $0 \leq y \leq 1$.

Аналогичным образом рассмотрим бинарную систему A_mB_n-N . В этом случае в качестве новой независимой переменной y удобно выбрать мольную долю атомного компонента B . При этом мольная доля молекулярного компонента A_mB_n будет равна $1-y$. Тогда

$$y = \frac{N_B}{N_{A_mB_n} + N_B}, \quad 1 - y = \frac{N_{A_mB_n}}{N_{A_mB_n} + N_B}. \quad (6)$$

Из соотношений (6) найдем

$$N_{A_mB_n} = \frac{1-y}{y} N_B. \quad (7)$$

Отсутствие диссоциации в системе A_mB_n-B влечет условие $N_A = 0$. Подставляя соотношения (4) с учетом (7) в выражение (3), получим

$$x(y) = \frac{y+n(1-y)}{y+(m+n)(1-y)}, \quad (8)$$

$$y(x) = \frac{n-(m+n)x}{n-1+(1-m-n)x}.$$

Параметры обобщенной решеточной модели бинарных систем

A–B	$x_{10}, \text{at.}\%$	q_{11}	q_{12}	λ_1	\tilde{W}_1, K	$x_{20}, \text{at.}\%$	q_{21}	q_{22}	λ_2	\tilde{W}_2, K
Al–As	0.24	20.01	1.37	0.19	–3198	99.60	2.69	20.01	4.79	–13400
Au–Te	53.03	24.96	1.15	0.17	–144	90.00	2.91	49.93	1.42	–1206
Si–Mg	47.00	11.96	3.28	0.52	–2250	99.00	1.17	23.91	3.72	–7269

Соотношения (8) устанавливают искомую связь между старой (x) и новой (y) концентрационными переменными для правой системы $A_m B_n - B$. При этом получаем правильные предельные значения $y(n/(m+n)) = 0$ и $y(1) = 1$, а также требуемую область значений новой концентрационной переменной $0 \leq y \leq 1$.

Следует подчеркнуть, что найденные преобразования (5) и (8) получены без использования какой-либо конкретной модели растворов и в этом смысле являются универсальными. При этом очевидно, что формулы (5) и (8) могут быть использованы не только для расчета диаграмм состояния бинарных систем эвтектического типа, но и для любых фазовых диаграмм с промежуточными фазами постоянного состава. Далее обсудим, как эти соотношения могут быть использованы для расчета диаграмм с промежуточными фазами постоянного состава в рамках обобщенной решеточной модели. Отметим, что выбор обобщенной решеточной модели для иллюстрации развиваемого метода не случаен и обусловлен тем обстоятельством, что данная модель позволяет учитывать различия в „собственных“ атомных объемах компонентов.

3. Обобщенная решеточная модель

Согласно основным положениям обобщенной решеточной модели, химические потенциалы однородного бинарного раствора (в расчете на 1 моль вещества) могут быть представлены в виде [23,24]

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_{10} + RT \ln x + W\lambda \left(\frac{1-x}{x+\lambda(1-x)} \right)^2, \\ \mu_2 &= \mu_{20} + RT \ln(1-x) + W \left(\frac{x}{x+\lambda(1-x)} \right)^2, \end{aligned} \quad (9)$$

где μ_{i0} — стандартное значение химического потенциала i -го компонента, R — универсальная газовая постоянная, T — температура системы, x — мольная доля первого компонента, W — аналог энергии смешения в обобщенной решеточной модели, $\lambda = \omega_2/\omega_1$, здесь ω_i — „собственный“ объем атома i -го компонента.

Для рассматриваемого типа диаграмм существенно то, что из-за отсутствия растворимости компонентов в твердом состоянии их химические потенциалы в твердых фазах не зависят от состава (концентраций) и, следовательно, совпадают с соответствующими стандартными значениями, т.е. $\mu_1^{\text{sol}} = \mu_{10}^{\text{sol}}$ и $\mu_2^{\text{sol}} = \mu_{20}^{\text{sol}}$. Учитывая химическое равновесие в двухфазной системе,

т.е. приравнивая химические потенциалы компонентов в твердой и жидкой фазах, и следуя [24], легко получить концентрационные зависимости правой и левой ветвей ликвидуса диаграммы бинарной системы с простой эвтектикой в рамках обобщенной решеточной модели:

$$\begin{aligned} T_R &= \frac{q_1 T_1 + (W\lambda/R) \{ (1-x)/[x+\lambda(1-x)] \}^2}{q_1 - \ln x}, \\ T_L &= \frac{q_2 T_2 + (W/R) \{ x/[x+\lambda(1-x)] \}^2}{q_2 - \ln(1-x)}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $q_i = (\mu_{i0}^{\text{sol}} - \mu_{i0}^{\text{liq}})/(R(T - T_i))$, здесь T_i — температуры плавления чистых компонентов.

Для расчета величин q_i необходимо определить разность стандартных значений химических потенциалов компонентов в твердой и жидкой фазах. Эта задача решается традиционными методами статистической термодинамики без использования конкретной модели раствора. Так, согласно [14] (см. также [23,24]),

$$q_i = \Delta H_i / RT_i, \quad (11)$$

где ΔH_i — скрытые теплоты перехода жидкость–твердое тело в чистых компонентах.

С другой стороны, согласно теории Данилова–Камеиной [25–27], эти же параметры могут быть определены иным способом

$$q_1 = \frac{T_1}{(dT/dx)_{x=1}}, \quad q_2 = -\frac{T_2}{(dT/dx)_{x=0}}. \quad (12)$$

Отметим, что уравнения (12) представляют собой одну из форм записи уравнения Вант-Гоффа [25].

Наконец, параметры обобщенной решеточной модели λ и W могут быть найдены по известным координатам эвтектической точки (T_0, x_0) [24]:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{q_1(T_0 - T_1) - T_0 \ln x_0}{q_2(T_0 - T_2) - T_0 \ln(1-x_0)} \left(\frac{x_0}{1-x_0} \right)^2, \\ \tilde{W} \equiv \frac{W}{R} &= \frac{q_1(T_0 - T_1) - T_0 \ln x_0}{\lambda} \left(\frac{x_0 + \lambda(1-x_0)}{1-x_0} \right)^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Уравнения (10)–(13) образуют замкнутую систему, решение которой позволяет находить концентрационные зависимости ветвей ликвидуса в рамках обобщенной решеточной модели и тем самым строить диаграммы состояния бинарных систем эвтектического типа с взаимной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии. В связи с этим обобщенная решеточная модель

является удобным инструментом для реализации метода, изложенного в предыдущем разделе.

Воспользуемся соотношения (10)–(13) и преобразованиями (5) и (8) для расчета модельной диаграммы состояния, приведенной на рис. 1. С этой целью рассмотрим левую подсистему $A-A_mB_n$. Учитывая формулы (5) и (13), имеем

$$\lambda_1 = \frac{q_{11}(T_{10} - T_{AB}) - T_{10} \ln y_{10}}{q_{12}(T_{10} - T_A) - T_{10} \ln(1 - y_{10})} \left(\frac{y_{10}}{1 - y_{10}} \right)^2,$$

$$\tilde{W}_1 = \frac{q_{11}(T_{10} - T_{AB}) - T_{10} \ln y_{10}}{\lambda_1} \left(\frac{y_{10} + \lambda_1(1 - y_{10})}{1 - y_{10}} \right)^2, \quad (14)$$

где

$$y_{10} = \frac{x_{10}}{n + (1 - m - n)x_{10}},$$

$$q_{11} = q_{AB}/(dx/dy)_{y=1}, \quad q_{12} = q_A, \quad (15)$$

остальные условные обозначения см. на рис. 1.

Тогда концентрационные зависимости левой T_{1L} и правой T_{1R} ветвей ликвидуса подсистемы $A-A_mB_n$ можно представить в виде

$$T_{1R} = \frac{q_{11}T_{AB} + \tilde{W}_1\lambda_1 \left\{ (1 - y(x))/[y(x) + \lambda_1(1 - y(x))] \right\}^2}{q_{11} - \ln y(x)},$$

$$x_{10} \leq x \leq \frac{n}{m+n},$$

$$T_{1L} = \frac{q_{12}T_A + \tilde{W}_1 \left\{ y(x)/[y(x) + \lambda_1(1 - y(x))] \right\}^2}{q_{12} - \ln(1 - y(x))},$$

$$0 \leq x \leq x_{10}, \quad (16)$$

где зависимость $y(x)$ определяется преобразованием (5).

Аналогичным образом рассмотрим правую подсистему A_mB_n-B . Из (8) и (13) найдем

$$\lambda_2 = \frac{q_{21}(T_{20} - T_B) - T_{20} \ln y_{20}}{q_{22}(T_{20} - T_{AB}) - T_{20} \ln(1 - y_{20})} \left(\frac{y_{20}}{1 - y_{20}} \right)^2,$$

$$\tilde{W}_2 = \frac{q_{21}(T_{20} - T_B) - T_{20} \ln y_{20}}{\lambda_2} \left(\frac{y_{20} + \lambda_2(1 - y_{20})}{1 - y_{20}} \right)^2, \quad (17)$$

где

$$y_{20} = \frac{n - (m+n)x_{20}}{n - 1 + (1 - m - n)x_{20}},$$

$$q_{21} = q_A, \quad q_{22} = q_{AB}/(dx/dy)_{y=0}. \quad (18)$$

Наконец, кривые ликвидуса подсистемы A_mB_n-B примут вид

$$T_{2R} = \frac{q_{21}T_{AB} + \tilde{W}_2\lambda_2 \left\{ (1 - y(x))/[y(x) + \lambda_2(1 - y(x))] \right\}^2}{q_{21} - \ln y(x)},$$

$$x_{20} \leq x \leq 1,$$

$$T_{2L} = \frac{q_{22}T_A + \tilde{W}_2 \left\{ y(x)/[y(x) + \lambda_2(1 - y(x))] \right\}^2}{q_{22} - \ln(1 - y(x))},$$

$$\frac{n}{m+n} \leq x \leq x_{20}, \quad (19)$$

где зависимость $y(x)$ определяется преобразованием (8).

Соотношения (14)–(19) позволяют полностью рассчитать диаграмму состояния эвтектического типа с промежуточной фазой постоянного состава в рамках обобщенной решеточной модели. Далее рассмотрим применение данной теории к расчету реальных систем.

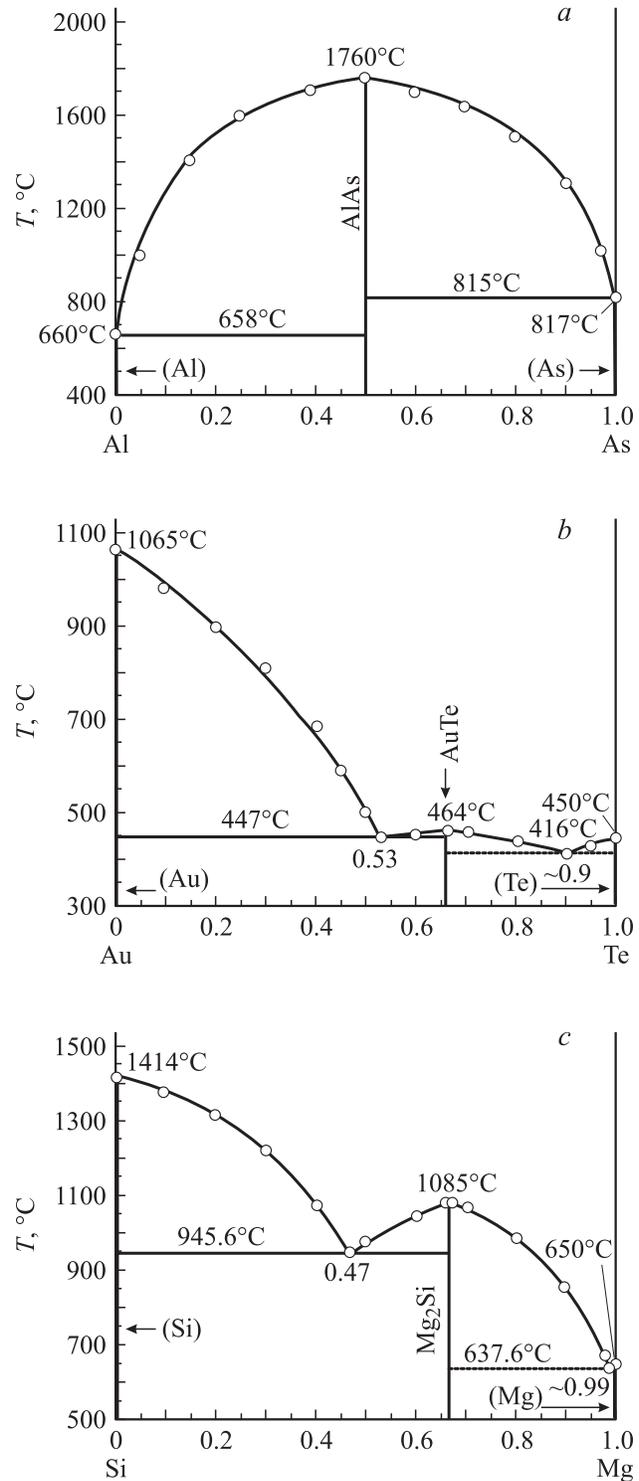


Рис. 2. Диаграммы состояния Al–As (a), Au–Te (b), Si–Mg (c). Точки — экспериментальные данные [29], сплошные кривые — теория.

4. Сравнение с экспериментом и обсуждение результатов

В таблице приведены результаты расчета параметров обобщенной решеточной модели для ряда бинарных систем, фазовые диаграммы которых соответствуют типу, рассмотренному выше. При нахождении параметров q_{ij} использовались справочные данные по скрытым теплотам перехода жидкость–твердое тело [28]. На основании этих параметров получены соответствующие диаграммы состояния (рис. 2). Отметим, что результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с приведенными экспериментальными значениями [29]. Судя по диаграммам, предложенная модель адекватно описывает не только диаграммы состояния с простыми эвтектиками (рис. 2, *b, c*), но и случаи вырожденных эвтектик (рис. 2, *a*).

Подводя итог настоящей работы, кратко отметим перспективы дальнейшего развития предложенной теории. Во-первых, очевидно, что рассмотренный случай одной промежуточной фазы может быть без труда обобщен на случай двух и более промежуточных фаз. Во-вторых, в модели не рассматривается возможная диссоциация комплекса $A_m B_n$. При этом хорошо известно, что наличие диссоциации химического соединения оказывает существенное влияние на вид кривых ликвидуса в окрестности дистектической точки. Наконец, представляется интересным исследование систем с промежуточными фазами переменного состава при наличии взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии, т. е. случая, когда существует область гомогенности промежуточных фаз. Эти вопросы предполагается исследовать в дальнейшем.

Список литературы

- [1] В.Б. Магалинский, С.Н. Сидоренко. Статистические и термодинамические подходы в приближенной теории конденсированного состояния. Наука, М. (1996). 203 с.
- [2] В.А. Загребнов, Л.А. Пастур. ТМФ **36**, 352 (1978).
- [3] А. Yu. Zakharov. Phys. Lett. A **147**, 442 (1990).
- [4] Р. Бэкстер. Точно решаемые модели в статистической механике. Мир, М. (1985). 488 с.
- [5] М. Джимбо, Т. Мива. Алгебраический анализ точно решаемых решеточных моделей. Удмурт. ун-т, Ижевск (2000). 180 с.
- [6] J.-F. Gouyet, M. Plapp, W. Dieterich, P. Maass. Adv. Phys. **52**, 523 (2003).
- [7] С.М. Сергеев. ТМФ **138**, 369 (2004).
- [8] S. Sastry, E. La Nave, F. Sciortino. J. Stat. Mech. **3**, P 12 010 (2006).
- [9] М.А. Захаров. ФТТ **41**, 60; 1609 (1999); **42** 1234 (2000).
- [10] М.А. Zakharov. Russ. J. Phys. Chem. **75**, Suppl. 1, S 113 (2001).
- [11] М.А. Захаров. ЖФХ **75**, 2189 (2001).
- [12] М.А. Захаров. ФММ **93**, 5 (2002).
- [13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ЖФХ **77**, 1830 (2003).
- [14] Н.А. Смирнова. Молекулярные теории растворов. Химия, Л. (1987). 336 с.

- [15] В.М. Глазов, Л.М. Павлова. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. Металлургия, М. (1988). 560 с.
- [16] Р. Эллиот. Управление эвтектическим затвердением. Мир, М. (1987). 353 с.
- [17] С.А. Кукушкин, Д.А. Григорьев. ФТТ **38**, 1262 (1996).
- [18] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **39**, 1464 (1997).
- [19] С.А. Кукушкин, А.С. Соколов. ФТТ **40**, 1615 (1998).
- [20] А.П. Беляев, С.А. Кукушкин, В.П. Рубец. ФТТ **43**, 577 (2001).
- [21] А.П. Беляев, В.П. Рубец. ФТТ **47**, 193 (2005).
- [22] А.Г. Амброк, С.В. Немна. Письма в ЖТФ **30**, 17 (2004).
- [23] Е.Л. Корзун, С.В. Терехов. ЖФХ **61**, 1186 (1987).
- [24] С.В. Терехов, В.Н. Радченко, О.В. Тарлов. ЖФХ **62**, 1950 (1988).
- [25] В.И. Данилов, Д.С. Каменецкая. ЖФХ **22**, 69 (1948).
- [26] Д.С. Каменецкая. ЖФХ **22**, 81 (1948).
- [27] В.И. Данилов. Строение и кристаллизация жидкостей. Изд-во АН СССР, Киев (1956). 568 с.
- [28] Таблицы физических величин / Под ред. акад. И.К. Кикоина. Атомиздат, М. (1976). 1008 с.
- [29] Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. акад. Н.П. Лякишева. Машиностроение, М. (1996–2000).