

01;03

## Концентрационные неоднородности и диаграммы состояния эвтектических систем

© А.Г. Амброк, С.В. Немна

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург

E-mail: ambrok@ipme.ru

С.-Петербургский государственный технологический институт

(Технический университет)

E-mail: sergei\_nemenat@yahoo.co.uk

*Поступило в Редакцию 18 ноября 2003 г.*

Показана возможность определения областей составов с развитой концентрационной неоднородностью в жидкой фазе на основе анализа данных о диаграммах состояния двухкомпонентных эвтектических систем.

Согласно современным представлениям физико-химического анализа, при температурах, превышающих температуру ликвидуса ( $T_L$ ), система находится в однородном жидком состоянии. Однако из экспериментальных исследований эвтектических систем известно [1–4], что в определенных концентрационных интервалах наблюдается резкое увеличение величины флуктуаций, что отражается в аномальном поведении некоторых физических свойств.

Для характеристики флуктуаций концентрации жидкости удобно использовать представление о структурном факторе в длинноволновом пределе, введенном Бхатиа и Торнтоном [5]. Структурный фактор является коррелятором флуктуаций концентрация–концентрация, обратно пропорционален второй производной от термодинамического потенциала по концентрации, т.е. определяет границы абсолютной термодинамической неустойчивости однородного раствора [5,6]:

$$S_{XX}(0) = N \langle (\Delta X \Delta X) \rangle = \frac{RT}{\partial^2 G(X, T) / \partial X^2}, \quad (1)$$

где  $N$  — плотность числа частиц в системе.

В настоящей работе исследуются эвтектические системы, для которых состояние жидкой фазы может быть описано в рамках теории

регулярных растворов и ее модификаций, а энергия Гиббса твердой фазы рассчитывается как аддитивная величина, поскольку для рассматриваемых систем взаимная растворимость в твердом состоянии мала.

Для оптимизации термодинамического потенциала и реконструкции фазовых диаграмм эвтектических систем использовались следующие разложения избыточного термодинамического потенциала по концентрации и температуре:

- регулярный раствор

$$G_{ex} = X(1 - X)\omega, \quad (2)$$

- субрегулярный с температурной зависимостью

$$G_{ex} = X(1 - X)[(\omega_{01} + \omega'_{01}T) + (\omega_{11} + \omega'_{11})(1 - 2X)], \quad (3)$$

- „трехпараметрическая“ модель

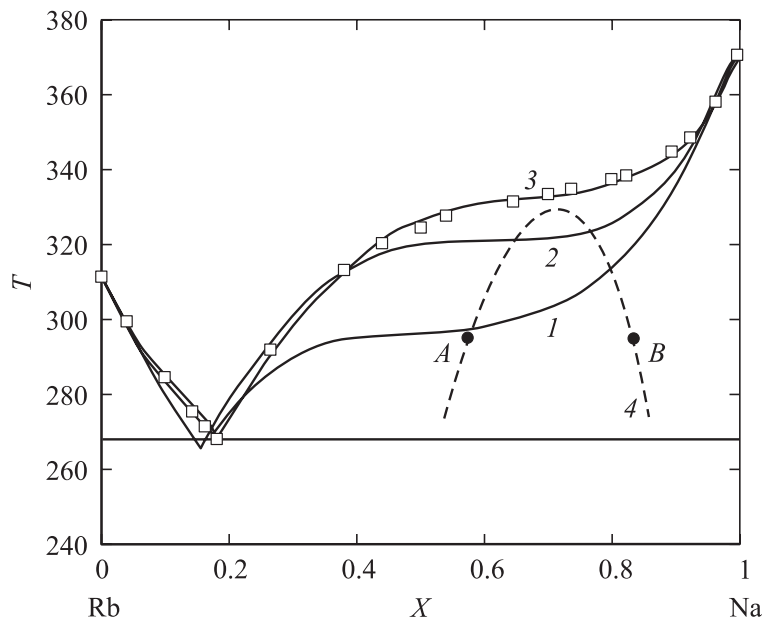
$$G_{ex} = X(1 - X)[(\omega_1 + \omega_2(1 - 2X) + \omega_3(1 - 6X + 6X^2))]. \quad (4)$$

Все эти разложения являются частными случаями разложения  $G_{ex}$  по полиномам Лежандра, предложенного Бэйлом и Пелтоном [7,8].

Для определения параметров, входящих в разложения (3), (4), использована методика, предложенная в [9]. В соответствии с ней термодинамические величины представляются в матричном виде. Далее составляются уравнения ошибок и для определения коэффициентов разложения энергии Гиббса по температуре и концентрации методом наименьших квадратов решается нормальная система уравнений Гаусса. Для расчета кривой ликвидуса использовался метод Ньютона–Рафсона.

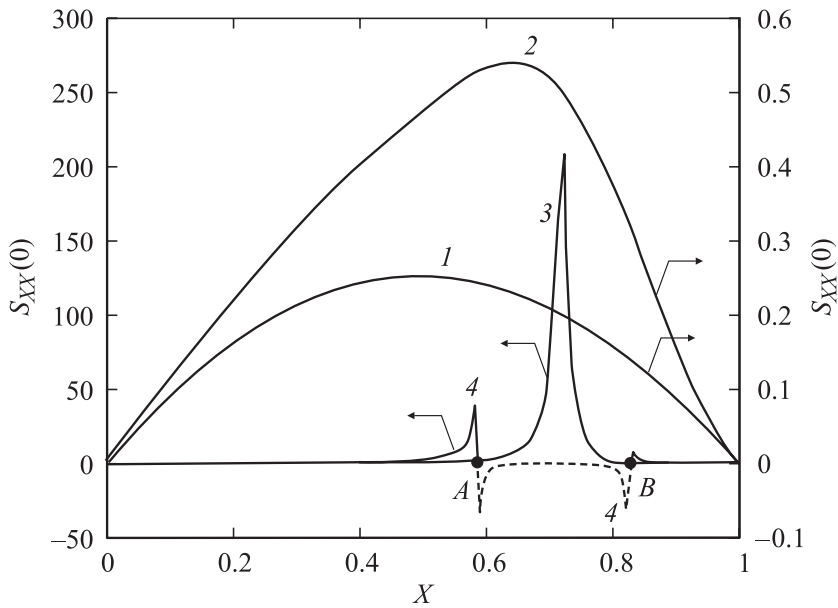
Расчеты проводились для систем Na–K, Na–Rb и Na–Cs. Исходные данные для расчета были взяты из работы [10]. На рис. 1 приведены результаты расчета для системы Na–Rb. Видно, что трехпараметрическая модель дает наилучшее согласие с экспериментом. Поведение расчетных данных для систем Na–K и Na–Cs аналогично.

Границы области абсолютной термодинамической неустойчивости (спинодали) определяются равенством нулю второй производной термодинамического потенциала. Для всех трех систем под линией ликвидуса были обнаружены такие области, имеющие характерный куполообразный вид (кривая 4 на рис. 1). Для системы Na–Rb критические параметры:  $T_{cr} = 327$  К,  $X_{cr} = 0.72$ . Экспериментально зафиксировать наличие



**Рис. 1.** Диаграмма состояния Na–Rb:  $\square$  — эксперимент; 1 — модель регулярного раствора; 2 — модель субрегулярного раствора с температурной зависимостью; 3 — трехпараметрическая модель; 4 — спинодаль.

таких областей в металлических расплавах весьма сложно. Однако диаграммы такого типа возникают при исследовании других систем: растворов белков [11], коллоидных растворов [12]. Косвенным доказательством существования спинодалей в системах Na–Cs и Na–Rb служат аномалии температурно-концентрационной зависимости коэффициента поглощения ультразвука [13,14], причем положение максимума пика коэффициента поглощения ультразвука почти точно совпадает с  $X_{cr}$ . Зная функцию  $G''_{XX}(X, T)$ , можно по формуле (1) рассчитать величину структурного фактора в длинноволновом пределе. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости  $S_{XX}(0)$  системы Na–Rb, рассчитанные при различных температурах, причем зависимость  $G_{ex}(X, T)$  получена в рамках трехпараметрической модели: кривая 1 —  $S_{XX}(0)$  идеального раствора (не зависит от  $T$ ), кривые 2–4 —  $S_{XX}(0)$  раствора



**Рис. 2.** Зависимость  $S_{XX}(0)$  от состава жидкости при различных температурах: 1 — структурный фактор идеального раствора; 2 — структурный фактор при  $T = 550$  К; 3 — структурный фактор при  $T = 327.3$  К; 4 — структурный фактор при  $T = 296$  К.

при температуре 550 К ( $T \gg T_{cr}$ ), 327.3 К ( $T \simeq T_{cr}$ ) и 296 К ( $T \ll T_{cr}$ ) соответственно. В критической точке структурный фактор обращается в бесконечность, т.е. радиус корреляции флуктуаций становится сравним с размером самой системы [15]. При повышении температуры величина структурного фактора резко уменьшается и в пределе стремится к величине структурного фактора идеального раствора. При температурах ниже  $T_{cr}$  структурный фактор лежит в отрицательной области, что означает абсолютную термодинамическую неустойчивость однородного раствора, система расслаивается на две фазы (на рис. 2 эта область показана пунктиром). Точки, где структурный фактор обращается в ноль при данной температуре, соответствуют точкам на кривой спинодали, на рис. 1 и 2 эти точки обозначены  $A$  и  $B$ .

Таким образом, показана возможность получения информации о флуктуациях выше линии ликвидуса для систем, имеющих диаграмму состояния эвтектического типа.

## Список литературы

- [1] Данилов В.И. Кристаллизация и структура жидкостей. Киев: Наук. думка, 1956. 586 с.
- [2] Neumann H., Hoger W., Matz W. et al. // Phys. Stat. Sol. A. 1985. V. 92. N 1. P. K19–K23.
- [3] Bellissent-Funel M.-C., Roth M., Desre P. // Phys. F. 1979. V. 9. N 6. P. 987–998.
- [4] Тверьянович Ю.С., Калашиников Е.В., Ильченко О.В. и др. // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 3. С. 291–298.
- [5] Bhatia A.E., Thornton D.E. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. N 8. P. 3004–3012.
- [6] Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988. 560 с.
- [7] Bale C.W., Pelton A.D. // Can. Met. Quaterly. 1975. V. 14. N 3. P. 213–219.
- [8] Pelton A.D., Bale C.W. // Met. Trans. A. 1986. V. 17A. N 6. P. 1057–1063.
- [9] Lukas H.L., Henig E.-Th., Zimmermann B. // CALPHAD. 1977. V. 1. N 3. P. 225–236.
- [10] Быстров П.И., Коган Д.Н., Кречетова Г.А. и др. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 263 с.
- [11] Galkin O., Vekilov P.G. // PNAS. 2000. V. 97. N 12. P. 6277–6281.
- [12] Asherie N., Lomakin A., Benedek G.B. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. N 23. P. 4832–4835.
- [13] Kim M.G., Letcher S.V. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 3. P. 1164–1170.
- [14] Amara J.E., Letcher S.V. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. N 1. P. 92–96.
- [15] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 381 с.