

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

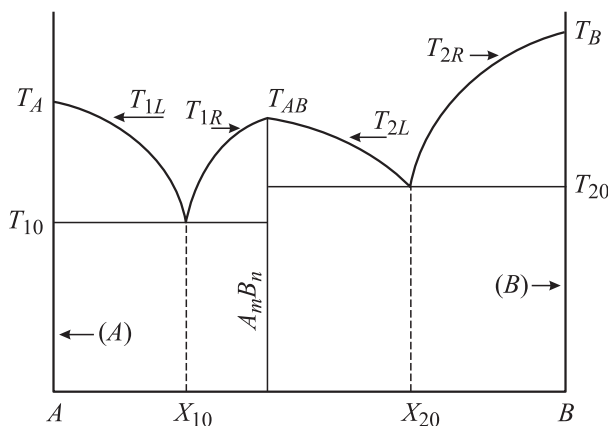


Рис. 1. Диаграмма состояния эвтектического типа с промежуточной фазой постоянного состава при отсутствии взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии.

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-B . 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.

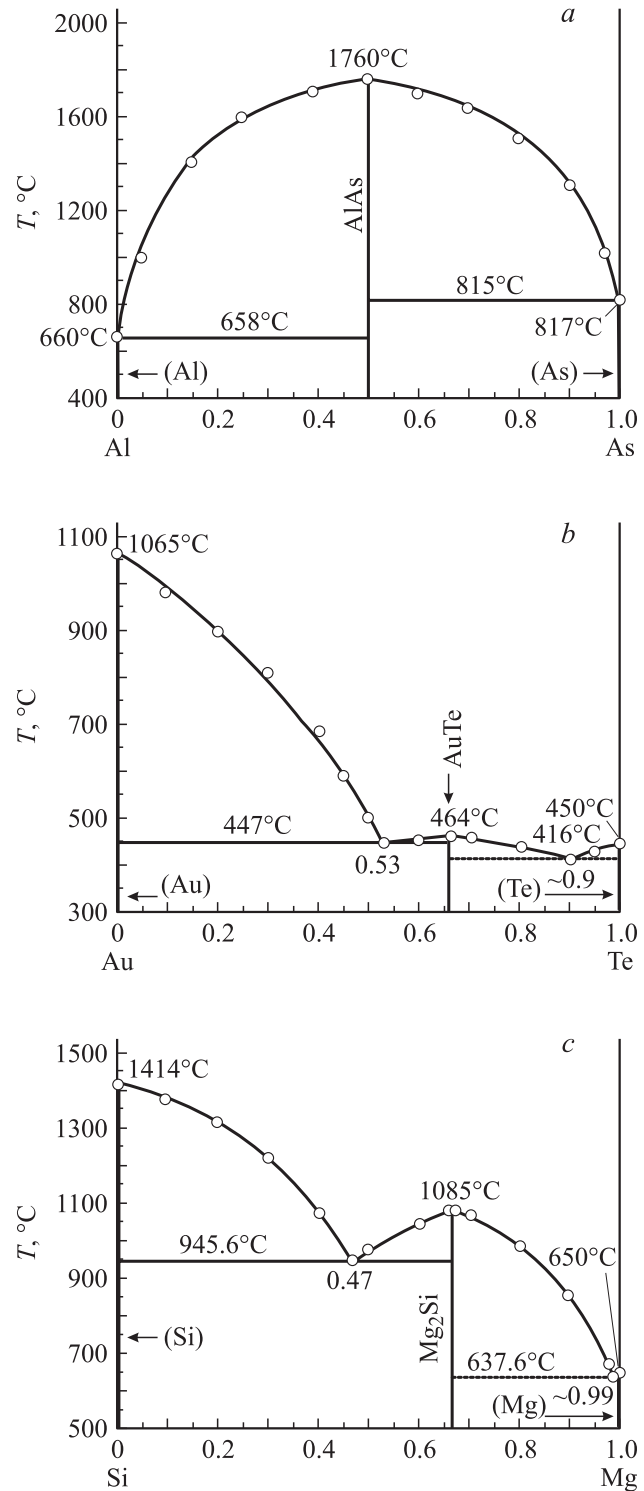


Рис. 2. Диаграммы состояния Al–As (a), Au–Te (b), Si–Mg (c). Точки — экспериментальные данные [29], сплошные кривые — теория.

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).