

## ПРО ТЕОРЕТИЧНІ ПІДХОДИ ДО ПОБУДОВИ НОВИХ ТА УТОЧНЕННЯ ІСНУЮЧИХ БІНАРНИХ ДІАГРАМ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ

*Пропонується розрахунковий метод побудови бінарних діаграм рівноваги із застосуванням віртуальних температур в наближенні необмежених взаємних розчинностей компонентів термодинамічних систем.*

**Ключові слова:** діаграма стану, вільна енергія, рівноважна концентрація, віртуальна температура.

Кількість спроб побудови діаграм стану в розрахунковий спосіб, користуючись співвідношеннями рівноважної термодинаміки, є обмеженою [1].

Це пов'язано в першу чергу з відсутністю надійних алгоритмів таких розрахунків, бо збіжність отриманих результатів з експериментальними даними часто-густо є такою, що ніяк не може задовольнити дослідників, які працюють над створенням чи уточненням подібних діаграм. У той же час розробка певних підходів для розв'язання такого роду питань є дуже бажаною, оскільки дозволить на підставі обчислення надійних ліній стабільних діаграм стану, встановлених при застосуванні коректних фізичних методів визначення критичних температурних точок, провести уточнення деяких інших ліній, що були нанесені на ту чи іншу діаграму вельми наближено (хоча б через значні експериментальні труднощі).

У роботі в рамках моделі зв'язків найближчих атомів бінарних розчинів (атомів першої координаційної сфери, що оточують розчинний атом у її центрі) було здійснено спробу шляхом розв'язання рівнянь рівноваги отримати спрощені аналітичні співвідношення для ліній фігуративних точок (у системі температура-хімічний склад), що склало основу створення низок фрагментів як складових відповідних алгоритмів побудови діаграм рівноважного стану будь-яких сплавів. Ці фрагменти, на думку автора, здатні забезпечувати необхідну точність оцінок розчинності сплавів поблизу вертикалей чистих речовин з урахуванням у деяких випадках віртуальних температур плавлення компонентів системи (за умовним припущенням наявності їх схильності до необмеженої взаємної розчинності перш за все у твердому стані).

Нехай деяка бінарна система А–В має дійсно необмежену розчинність компонентів в обох агрегатних станах і складається в інтервалі кристалізації з двох фаз  $L$  (рідина) і  $\alpha$  (тверда кристалічна фаза). Тоді на підставі відомих співвідношень для вільних енергій (за Гельмгольцем) обох фаз можна скласти в нашому випадку більш зручні вирази, а саме:

$$F_L(C, T) = E_L^A + (E_L^B - E_L^A)C + RT[C \ln C + (1 - C) \ln(1 - C)] - aT, \quad (1)$$

$$F_\alpha(C, T) = E_\alpha^A + (E_\alpha^B - E_\alpha^A)C + RT[C \ln C + (1 - C) \ln(1 - C)] - bT \quad (2)$$

і отримати рівняння рівноваги такого виду:

$$1. \left[ \left( \frac{\partial F_L}{\partial C} \right)_T \right]_{C_L} = \left[ \left( \frac{\partial F_\alpha}{\partial C} \right)_T \right]_{C_\alpha}; \quad (3)$$

$$2. F_L(C_L) - \left[ \left( \frac{\partial F_L}{\partial C} \right)_T \right]_{C_L} C_L = F_\alpha(C_\alpha) - \left[ \left( \frac{\partial F_\alpha}{\partial C} \right)_T \right]_{C_\alpha} C_\alpha. \quad (4)$$

Тут  $E_{\alpha(L)}^{A(B)}$  – внутрішні енергії чистих речовин;  $a(b)T$  – наближені (неконфігураційні) теплові фактори, які практично не впливають на характер концентраційних кривих вільної енергії [2].

Розв'язуючи рівняння (3) і (4), отримуємо вирази для  $C_L(T)$  і  $C_\alpha(T)$  у вигляді таких співвідношень:

$$C_L = \frac{\left(1 - e^{\frac{a-b}{R}} \cdot e^{\frac{E_\alpha^A - E_L^A}{RT}}\right) \cdot e^{\frac{\Delta E_\alpha - \Delta E_L}{RT}}}{e^{\frac{\Delta F_\alpha - \Delta F_L}{RT}} - 1}; \quad (5)$$

$$C_\alpha = \frac{1 - e^{\frac{a-b}{R}} \cdot e^{\frac{E_\alpha^A - E_L^A}{RT}}}{e^{\frac{a-b}{R}} \cdot e^{\frac{E_\alpha^A - E_L^A}{RT}} \cdot \left(e^{\frac{\Delta F_\alpha - \Delta F_L}{RT}} - 1\right)}, \quad (6)$$

де  $\Delta E_\alpha = E_\alpha^B - E_\alpha^A$ , а  $\Delta E_L = E_L^B - E_L^A$  – різниці внутрішніх енергій фаз системи (всі інші позначення не відрізняються від прийнятих у науковій літературі).

Далі, враховуючи, що

$$F_L(0, T_A) = F_\alpha(0, T_A) = F_A(T_A), \text{ маємо}$$

$$E_L^A - aT_A = E_\alpha^A - bT_A, \text{ звідки } T_A = \frac{E_L^A - E_\alpha^A}{a-b}. \text{ Анало-}$$

$$\text{гічно отримуємо } T_B = \frac{E_L^B - E_\alpha^B}{a-b}.$$

При цьому нагадаємо, що множники  $a$  і  $b$  – це середні значення теплових характеристик, які визначають ступінь залежності неконфігураційної частини вільної енергії від температури. Далі, вводячи спеціальний корегувальний множник  $W$ , а також віртуальні температури плавлення (у припущенні наявності необмеженої розчинності компонентів), можна для побудови різного типу діаграм з трьома фазами  $L$ ,  $\alpha$  та  $\beta$  (наприклад, діаграми евтектичного типу) записати низку співвідношень, котрі дають можливість відтворити розрахунковий варіант основної частини діаграми вказаного типу у вигляді таких формул:

$$\text{I. } C_\alpha = \frac{\exp\left[-W_1\left(1 - \frac{T_A}{T}\right)\right] - 1}{\exp\left[-W_1\left(\frac{T_B' - T_A}{T}\right)\right] - 1};$$

$$(T_A > T_B')$$

$$\text{II. } C_\beta = \frac{\exp\left[W_2\left(1 - \frac{T_A'}{T}\right)\right] - 1}{\exp\left[W_2\left(\frac{T_B - T_A'}{T}\right)\right] - 1}; \quad (7)$$

$$(T_B > T_A')$$

$$\text{III. } C_L^\alpha = C_\alpha \cdot \frac{\exp\left[-W_1\left(\frac{T_B' - T_A}{T}\right)\right]}{\exp\left[-W_1\left(1 - \frac{T_A}{T}\right)\right]};$$

$$\text{IV. } C_L^\beta = C_\beta \cdot \frac{\exp\left[W_2\left(\frac{T_B - T_A'}{T}\right)\right]}{\exp\left[W_2\left(1 - \frac{T_A'}{T}\right)\right]}, \quad (8)$$

де  $W_1 = \frac{a-b}{R}$ ,  $W_2 = \frac{a'-b'}{R}$ ; ( $a'$  і  $b'$  – коефіцієнти при лінійному температурному доданку у відповідних (1) і (2) співвідношеннях для вільної енергії);

$T_A'$  і  $T_B'$  – віртуальні температури плавлення чистих речовин  $A$  та  $B$  (рис. 1), які для «сигароподібних» діаграм рівноваги замінюються на реальні температури  $T_A$  та  $T_B$  в додаток до інших температур плавлення ( $T_B$  і  $T_A$ ).

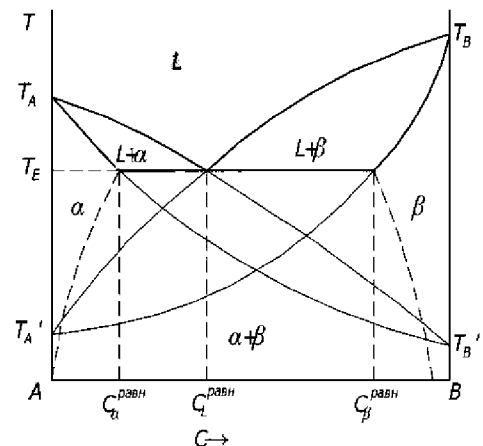


Рис. 1. Схема побудови в розрахунковий спосіб подвійної діаграми евтектичного типу за формулами груп (7) і (8)

Як легко переконатися, всі ці рівняння задовольняють крайовим умовам:  $C_\alpha = C_L^\alpha = 0$  при  $T = T_A$ , а  $C_\beta = C_L^\beta = 1$  при  $T = T_B$ .

Сумісний розгляд співвідношень I і II (із групи (7)) з попередньо визначеними  $W_1$  і  $W_2$  за умови, що  $C_L^\alpha = C_L^\beta$ , дозволяє знайти евтектичну температуру  $T_E$ , а з використанням цієї температури та віртуальних температур плавлення  $T_A'$ ,  $T_B'$  ще і максимальні розчинності  $C_\alpha$  і  $C_\beta$  (а також розрахувати за певних додаткових умов відповідні лінії сольвусів). Так, використовуючи співвідношення III і IV, отримуємо трансцендентне рівняння, яке дає можливість визначити  $T_E$  (якщо задані конкретні значення таких чинників, як  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_A'$ ,  $T_B'$  та  $W_{1(2)}$ ):

$$T_E \ln \frac{C_\beta(T_E)}{C_\alpha(T_E)} = (W_1 + W_2)T_E - W_1T_B' - W_2T_B. \quad (9)$$

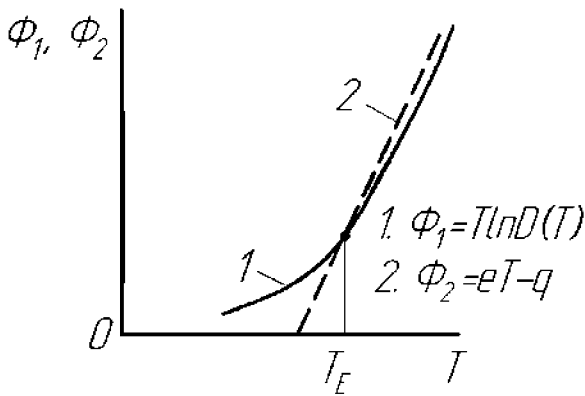


Рис. 2. Температурні залежності типу частин рівності (9)

Розв'язок цього рівняння можна легко здійснити в графічний спосіб, оскільки права частина рівності (9) при заміні  $T_E$  на  $T$  є лінійною функцією, графік якої буде перетинати у певній точці (що відповідає  $T_E$ ) криву трансцендентної залежності від  $T$  лівої частини нашого рівняння (рис. 2).

Як приклад корисної дієспроможності запропонованих формул (групи (7) і (8)), для розрахунків концентрацій фаз розглянемо варіант подвійної діаграми з такими чинниками:  $T_A = 700$ ;  $T_B = 100$ ;  $T_C = 500$ ;  $T'_A = 200$  (ці температури за фізичним сенсом є кельвінськими);  $W_1 = 2$ ,  $W_2 = 1$  (безрозмірні величини).

Дані таблиці свідчать про те, що мають місце перетини ліній «сигароподібних» діаграм, а це дозволяє визначити за найвищою (першою) точкою перетину температуру рівноваги всіх трьох фаз ( $\alpha$ ,  $\beta$  і  $L$ ), що беруть участь в оборотному процесі евтектичного перетворення.

Шляхом внутрішніх інтерполяцій стосовно даних таблиці знаходимо наближене ціле значення цієї температури ( $T_E \cong 425 K$ ), яка практично повинна задовольняти співвідношення (9).

Дійсно, результати розрахунку при  $T_E \cong 425$  градусів для лівої частини рівності (9) дає число 589, а для правої – відповідно 575, що відповідає відносно малій різниці їх значень і тим самим робить оцінку отриманого результату щодо евтектичної температури задовільною.

### Ольшанецкий В.Е. О теоретических подходах к построению и уточнению новых существующих бинарных диаграмм фазовых равновесий

Предлагается расчетный метод построения бинарных диаграмм равновесия, включающий использование виртуальных температур в приближении неограниченных взаимных растворимостей компонентов термодинамических систем.

**Ключевые слова:** диаграмма состояния, свободная энергия, равновесная концентрация, виртуальная температура.

### Ol'shanetskiy V. Theoretical approaches for new phase equilibrium binary diagrams designing and definition of the present diagrams

The calculation method of equilibrium binary diagrams construction, including the use of virtual temperatures in approaching of unlimited mutual solubility components of the thermodynamics systems, is offered.

**Key words:** diagram of the state, free energy, equilibrium concentration, virtual temperature.

Таблиця – Розрахункові дані

Температура	$C_\alpha$	$C_\beta$	$C_L^\alpha$	$C_L^\beta$
700	0	–	0	–
600	0,062	–	0,328	–
500	0,122	1,000	0,604	1,000
450	–	0,784	–	0,876
400	0,182	0,551	0,815	0,707
350	–	0,394	–	0,605
300	0,250	0,230	0,948	0,448
250	–	0,095	–	0,258
200	0,366	0	0,995	0
100	1,000	–	1,000	–

Аналогічний підхід може бути здійснений і відносно інших діаграм стану як при побудові основних ліній рівноваги, так і в сенсі уточнення деяких сумнівних ліній на реальних бінарних діаграмах стану, створених шляхом визначення критичних температур за допомогою тих чи інших фізичних методів дослідження.

Наприкінці зауважимо, що на підставі все тих же рівнянь (дещо ускладнених) I та II із (7) можна за умови специфічного вибору концентрацій рівноважних твердих фаз (близько температур плавлення або поліморфного перетворення чистих речовин на існуючих подвійних діаграмах стану) отримати спеціальне співвідношення для більш-менш коректної оцінки енергії змішання атомів стосовно енергії парних взаємодій найближчих одноманітних та різноманітних атомів у межах першої координаційної сфери.

При цьому наближення значення множників  $W_1$  і  $W_2$  у ступенях відповідних експонент визначаються за формулами, похідними від співвідношень групи (8)

$$\left( \text{наприклад, } W_2 = \frac{T}{T_B - T} \ln \frac{C_\beta(T)}{C_L^\beta(T)} \right).$$

### Перелік посилань

1. Салли И. В. Физические основы формирования структуры сплавов / И. В. Салли. – М. : Гос. изд. лит. по черной и цветной металлургии, 1963. – 219 с.
2. Коттрелл А. Х. Структура металлов и сплавов / А. Х. Коттрелл ; пер. с англ. – М. : Металлургиздат, 1961. – 288 с.

Одержано 15.11.2010