

$E_2/$ , К	$\text{с}^{-1}$	Температура взаимодействия, $T, \text{°C}$	Скорость СРВ, , мм/мин
7000	$1.19 \cdot 10^5$	228.09	184
7400	$2.65 \cdot 10^5$	228.04	238
7500	$3.24 \cdot 10^5$	228.02	254
8000	$8.9 \cdot 10^5$	228.01	354
9000	$6.8 \cdot 10^6$	228.03	696
10000	$5.15 \cdot 10^7$	228.07	1364
эксперимент		228 2	252 30

Очевидно, что экспериментальные данные соответствуют расчету при следующих значениях кинетических параметров:  $\alpha_2/ = 7500$  К,  $\alpha_{02} = 3.24 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ . Полученное значение энергии активации  $\alpha_2/ = 7500$  К находится в интервале значений, характерных для ранее изученных пероксидно-солевых систем [3]. Это позволяет высказать предположение, что процесс определяется обменным взаимодействием между ионами хлорида меди(I) и пероксидного соединения натрия, что не противоречит предложенной схеме (5)–(7).

### Список литературы

1. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н. Закономерности самораспространяющегося взаимодействия сульфатов металлов с пероксидными соединениями натрия // Укр. хим. журнал, 2001. Т. 67. № 2. С. 85–88.
2. Гороховский А.Н. Экзотермические превращения в системах  $\text{MnSO}_4 - \text{Na}_2\text{O}_2$  ( $\text{NaO}_2$ ) // Укр. хим. журнал, 2003. Т. 69 № 2. С. 80–84.
3. Шаповалов В.В., Гороховский А.Н., Бажутина Ю.В. Кинетика и механизм самораспространяющегося взаимодействия  $\text{CuSO}_4$  с  $\text{NaO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}_2$  // Сб. трудов ДонГТУ. Серия: Химия и химическая технология, 2000. Вып. 13. С. 63–70.
4. Гороховский А.Н., Шаповалов В.В. Взаимодействие пероксида и надпероксида натрия с сульфатом меди // Укр. хим. журнал, 2000. Т. 66 № 3. С. 12–16.
5. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. 4-е изд., перераб. и доп. М.:Химия, 1974. 408 с.
6. Шаповалов В.В., Ванин В.И., Мнускина Ю.В. Кинетика термического разложения супероксида натрия // Вопросы химии и хим. технологии, 2002. № 2. С. 23–26.
7. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. 3 т. / Изд-во АН СССР. М.–Л., 1961. Т. 1: Двойные системы. 467 с.
8. Шаповалов В.В. Определение кинетических параметров интенсивных экзотермических твердофазных реакций // Укр. хим. журнал, 2000. Т. 66 № 7. С.31–36.

© Мнускина Ю В Шаповалов В В Шибико М М

УДК 541.64: 542.62:546.23

**Александров В.Д., Фролова С.А.** (Донбасская государственная академия строительства и архитектуры)

### АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ МЕТОДАМИ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

*Методами геометрической термодинамики проанализирована температурная и концентрационная зависимость свободной энергии Гиббса при кристаллизации бинарных сплавов. Установлены движущие силы кристаллизации относительно линий ликвидуса и солидуса*

Движущей силой кристаллизации расплавов является разность изобарно-изотермических потенциалов (свободных энергий Гиббса) сосуществующих фаз. В этой связи особый интерес представляет температурная зависимость свободных энергий Гиббса каждой из фаз. При условии незначительного различия энергий Гиббса ( ) и Гельмгольца ( ) эта зависимость имеет вид [1]

$$= - \tag{1}$$

где:  $\int_0^T c_p dT$ , внутренняя энергия при 0°K,  $c_p$  удельная теплоемкость.

Энтропия соответствует приросту внутренней энергии связанному с нагреванием, т.е.  $\int_0^T \frac{p}{T} dT$ . Тогда:

$$\int_0^T c_p dT - T \int_0^T \frac{p}{T} dT \tag{2}$$

На основании выражений (1, 2) с учетом температурной зависимости и фаз строят кривые и имеющие вид, показанный на рис. 1. Эти кривые для чистых химических элементов или соединений пересекаются в точке соответствующей температуре плавления. Выше устойчивой является жидкая фаза, т.к.

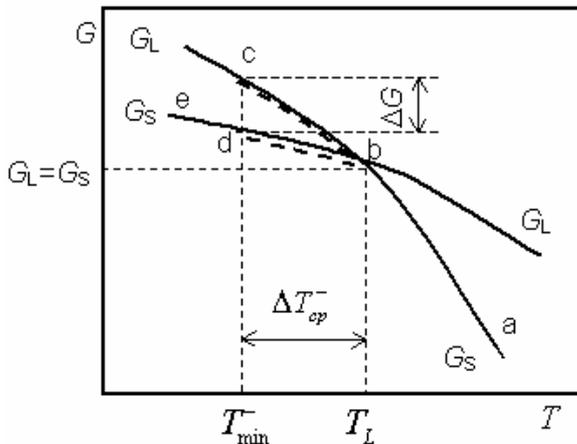


Рис. 1. Зависимость свободной энергии Гиббса ( ) от температуры (T) жидкой и твердой фаз

, а ниже твердая фаза, т.к. . Однако при  $p=const$  и  $\mu=const$  невозможен фазовый переход ни в одну (плавление) ни в другую (кристаллизация) стороны. Фазовый переход при  $\mu=const$  возможен лишь в квазиравновесных условиях.

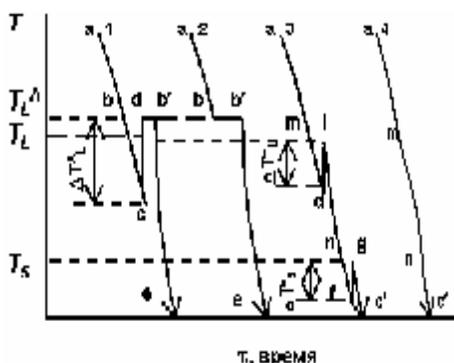
Истинной движущей силой фазового перехода является разность  $\Delta G$ . При кристаллизации расплава условие  $\Delta G < 0$  возможно только при наличии определенного переохлаждения  $T - T_L$ . По рис. 1

можно проследить путь кристаллизации с переохлаждением по кривым охлаждения . Неравновесная кристаллизация (НРК) в данном случае проходит через точки . Кривая при охлаждении расплава с квазиравновесной кристаллизацией (КРК) с последующим охлаждением твердой фазы проходит через точки . В зависимости от условий кристаллизации и предыстории расплава возможны оба вида затвердевания. На рис. 2 приведены обобщающие кривые охлаждения в координатах температура T - время для НРК (кривая 1) и КРК (кривая 2). На этих кривых

обозначены точки и , соответствующие точкам на кривых при НК и КРК (рис. 1).

Подобные графики зависимости хорошо известны в литературе (в том числе и наши работы) [2–5] для чистых химических элементов и соединений.

В последнее время интенсивно изучаются переохлаждения при кристаллизации сплавов. Нами установлены новые эффекты, связанные с



**Рис.** . Кривые охлаждения для химических элементов и соединений (1, 2) и сплавов с переохлаждениями относительно линий ликвидуса и солидуса (3) и без переохлаждений (4)

наличием разнообразных переохлаждений при затвердевании сплавов с неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов, промежуточных сплавов эвтектического и перитектического состава, химических соединений в бинарных системах Bi-Sb, Sn-Bi, In-Sb, In-Bi, Cd-Bi, Cd-Sn, Cd-In и др. [6-8]. Обнаружены переохлаждения как относительно линий ликвидуса  $T^-$  так и относительно линий солидуса  $T^+$  (рис. 2, кривые 1–4), которые по-разному изменяются в зависимости от концентрации компонентов, условий термовременной обработки.

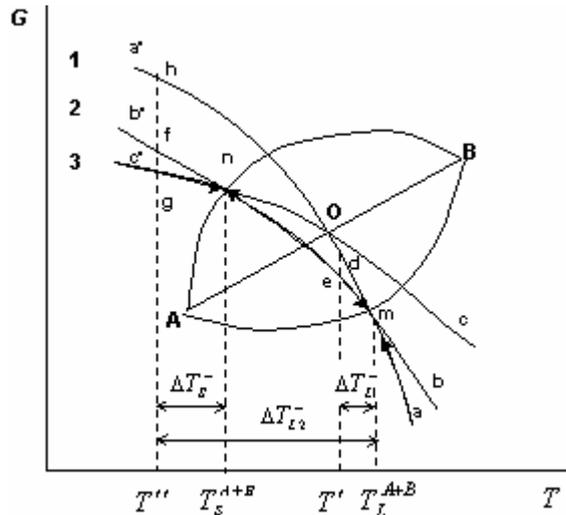
Для бинарных сплавов A+B изобарно-изотермический потенциал Гиббса имеет вид [1, 9, 10]

$$G = G_0 + \int_0^T p dT - T \int_0^T \frac{p}{T} dT + RT x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \quad (3)$$

Ввиду отсутствия в литературе надежных данных по зависимости  $x$  для указанных веществ жидкой ( ), жидко-твердой ( ) и твердой ( ) областей, можно лишь качественно оценить эти величины методами геометрической термодинамики. Учитывая, что энтропия системы возрастает при переходе твердая фаза→твердо-жидкое состояние→жидкая фаза, кривые  $G^{A+}$  для сплавов фиксированного состава  $x_A$  (1-x)B на основании уравнений (1-3) будут иметь вид, показанный на рис. 3 на примере диаграммы состояния с непрерывным рядом твердых растворов (замкнутая область n ). Кривая  $G^{A+}$  проходит через точки n кривая  $G^{A+}$  проходит через точки n кривая  $G^{A+}$  через точки n . В отсутствие жидко-твердой области в интервале температур от до (от точки до точки n) кривые  $G^{A+}$  и  $G^{A+}$  должны пересекаться в точке o и фазовый переход для сплава должен происходить в одной точке o при одной температуре  $T_o$ , что противоречит правилу фаз Гиббса. Для сплава с фиксированным составом число степеней свободы  $i$  в двухфазной области между и n при постоянном давлении равно  $i = 2 - 2 + 1 = 1$ , т.е. переход от жидкого раствора к твердому раствору должен происходить в интервале температур от до . В этой связи кривая  $G^{A+}$  должна проходить ниже линий и n, т.е. через точки и n. Таким образом, кривая изменения энергии Гиббса при охлаждении с учетом фазового превращения должна проходить через точки n Эта линия удовлетворяет всем

термодинамическим условиям. На участке (выше ) устойчив жидкий раствор, на участке  $n$  (между и ) устойчива зона жидко-твердого состояния, на участке  $n$  (ниже ) устойчив твердый раствор. В любой той точке на кривой  $n$  при фиксированных температурах  $T_i$  ( $T_i$ ) соблюдаются условия термодинамического равновесия жидко-твердого состояния  $i$   $i$ .

Схема, представленная на рис. 3, объясняет и наличие движущих сил кристаллизации переохлажденного расплава как относительно линии ликвидус



**Рис.** . Кривые температурной зависимости свободной энергии Гиббса для сплава фиксированного состава, относящегося к непрерывному ряду твердых растворов: 1 для жидкой фазы ( $A^+$ ) 2 для жидко-твердой фазы ( $A^+$ ) 3 для твердой фазы ( $A^+$ )

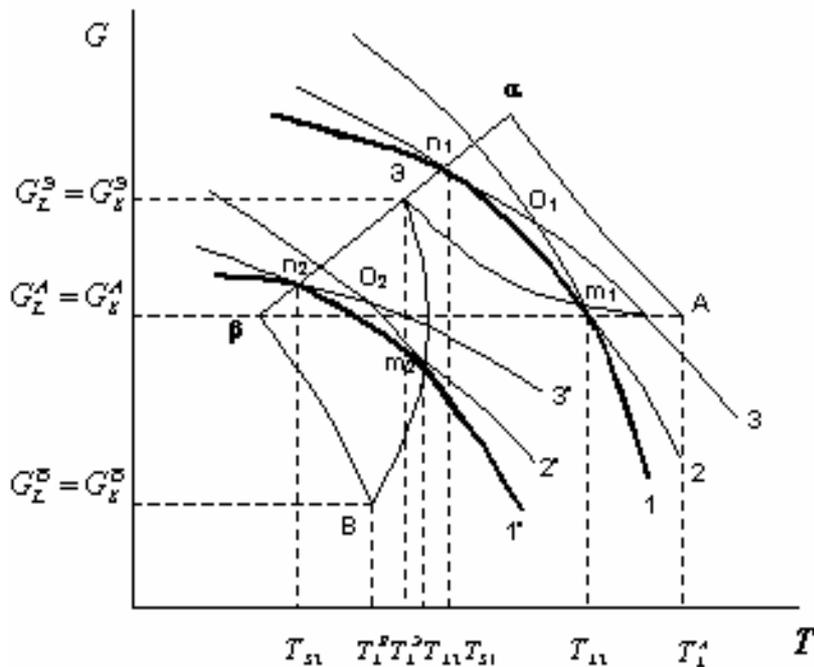
$A^+$   $f$   $T^-$ , так и относительно линии солидус  $A^+$   $f$   $T^-$ . В первом случае кристаллизация типа НРК проходит по пути  $a$   $e$   $n$  во втором по пути  $n$   $n$ . В случае же квазиравновесной кристаллизации (КРК) кривая будет проходить по пути  $n$  как относительно , так и относительно .

Указанные точки при НРК и КРК (рис. 4) на кривых соответствуют аналогичным точкам на кривых охлаждения подобных сплавов  $T$  на рис. 3 (кривые 3 и 4).

При НРК относительно , ей может предшествовать либо КРК либо НРК относительно температуры ликвидуса . При глубоком переохлаждении ( $T_2^-$   $T_2^-$   $T - T T$ ) кристаллизация расплава относительно кристаллизация типа НРВК может продвигаться по линии, соединяющей точки  $n$  с движущей силой  $A_2^+ f T_2^-$ .

Разберем еще один тип диаграммы состояния бинарной системы с ограниченной растворимостью компонентов с эвтектикой (рис. 4). Для чистых компонентов А и В и сплава эвтектического состава Э поведение энергий Гиббса будет соответствовать рис. 1, т.к. эти вещества плавятся при постоянных температурах э. Для механических смесей представляют интерес сплавы до- и заэвтектического состава. Для доэвтектического сплава 1 фиксированного состава ниже должны сходиться три кривые: энергии

Гиббса жидкого  $\alpha$ - $\beta$ - раствора  $G_1^{\alpha+\beta}(T)$ , жидко-твердого состояния  $G_1^{\alpha+\beta}(T)$  и твердого раствора  $G_1^{\alpha+\beta}(T)$ .



**Рис.** . Кривые температурной зависимости свободной энергии Гиббса для доэвтектических (1, 2, 3) и заэвтектических (1, 2, 3) сплавов с ограниченной растворимостью компонентов фиксированного состава: 1 и 1 для жидкой  $G_1^{\alpha+\beta}$   $G_1^{\alpha+\beta}$ , 2 и 2 для жидко-твердой  $G_2^{\alpha+\beta}$   $G_2^{\alpha+\beta}$ , 3 и 3 для твердой фазы  $G_3^{\alpha+\beta}$   $G_3^{\alpha+\beta}$  соответственно

Выбор этих энергий связан с тем, что выше температуры устойчив жидкий раствор, ниже температуры ликвидуса выделяются  $\beta$ -кристаллы, а при температуре солидуса  $T_1$  затвердевает смесь  $\alpha$ - $\beta$ -кристаллов (эвтектика). При этом общее содержание компонентов А и В сохраняется неизменным как выше, так и ниже. Выше  $G_1^{\alpha+\beta}$   $G_1^{\alpha+\beta}$ . Между  $G_1^{\alpha+\beta}$  и  $T_1$  до точки О  $G_1^{\alpha+\beta}$   $G_1^{\alpha+\beta}$   $G_1^{\alpha+\beta}$ , а после точки О  $G_1^{\alpha+\beta}$   $G_1^{\alpha+\beta}$ . Ниже эвтектической температуры  $T_E$   $T_1$   $G_1^{\alpha+\beta}$   $G_1^{\alpha+\beta}$   $G_1^{\alpha+\beta}$ .

Для заэвтектической зоны 2 сходятся кривые  $G_2^{\alpha+\beta}(T)$ ,  $G_2^{\alpha+\beta}(T)$ ,  $G_2^{\alpha+\beta}(T)$ , а их поведение аналогично доэвтектической области 1, за исключением того, что между температурами  $T_2$  и  $T_2$  выделяются кристаллы  $\beta$ -фазы.

На рис 4 жирными линиями выделены изменения энергии Гиббса при остывании жидкой фазы, равновесной кристаллизации между  $\alpha$  и  $\beta$  и дальнейшего охлаждения твердой фазы.

Схема, представленная на рис. 4, объясняет и наличие движущих сил кристаллизации как относительно линии ликвидуса, так и относительно линии солидуса. В отличие от рис. 3, на рис. 4 не показаны области переохлаждений. Однако по аналогии с диаграммой состояния для непрерывного ряда твердых растворов (рис. 3), для механических смесей (рис. 4) можно показать движущие силы превращений типа НРК с переохлаждениями.

Для доэвтектических сплавов 1 относительно движущей силой кристаллизации - кристаллов является

$$\alpha \quad \alpha+\beta_1 - \alpha+\beta_1 \quad f \quad T_1^- , \quad (4)$$

для заэвтектических сплавов 2 при выделении  $\beta$ - кристаллов относительно  $T_2$

$$\beta \quad \alpha+\beta_2 - \alpha+\alpha_2 \quad f \quad T_2^- . \quad (5)$$

При затвердевании эвтектики ниже  $T_1$  движущей силой кристаллизации является разность

$$\alpha_1 \quad \alpha+\beta_1 - \alpha+\beta_1 \quad f \quad T_1^- , \quad (6)$$

а ниже  $T_2$

$$\alpha_2 \quad \alpha+\beta_2 - \alpha+\beta_2 \quad f \quad T_2^- . \quad (7)$$

В случаях (4) и (5) возможны последующие переходы типа (6) и (7) либо равновесные кристаллизации (КРК) относительно и  $T_2$ . Не исключена также КРК при и  $T_2$  при последующей НРК (6) или (7).

Примеры, разобранные на рис. 3 и 4, относятся к анализу зависимости энергий Гиббса в разных фазовых областях при неизменной концентрации компонентов, в том числе для жидко-твердого состояния. Но даже в этом состоянии общая концентрация компонентов А и В остается постоянной, т.к. при выпадении, например, -кристаллов в доэвтектической области расплав обедняется компонентом А и обогащается компонентом В. С учетом этого обстоятельства возможен вариант анализа энергий Гиббса  $A$  и твердых компонентов А и В и энергии  $x T$  для жидкого раствора. Дабы избежать спекуляций о влиянии концентрации второго компонента на  $A$  и , рассмотрим одну лишь доэвтектическую зону диаграммы состояния для механической смеси без взаимной растворимости компонентов А и В (рис. 5). Пусть кривая  $A T$  проходит через точки  $n$  кривая  $T$  через точки  $n$  , кривая  $T$  через точки  $n$  .

В двухфазной области от точки до точки  $n$  зависит не только от температуры, но и от концентрации  $x$ , т.к. при кристаллизации происходит изменение фазового состава жидкости (она обогащается компонентом В). В результате кривая  $x T$  будет смещаться к эвтектике Э, точка  $n$  переместится к точке  $n$ , а новая кривая  $x T$  при некоторой фиксированной избыточной концентрации  $x$  одной из компонент (в нашем случае компонентом В) будет проходить через точки  $n$  . Путь кристаллизации будет иметь вид  $n$  (выделен жирной линией) с квазиравновесной кристаллизацией в любой точке между и  $n$  т.к.  $A$   $i$   $x$  . При этом в точке начинают выпадать кристаллы А, а в точке  $n$  эвтектика (смесь А+В).

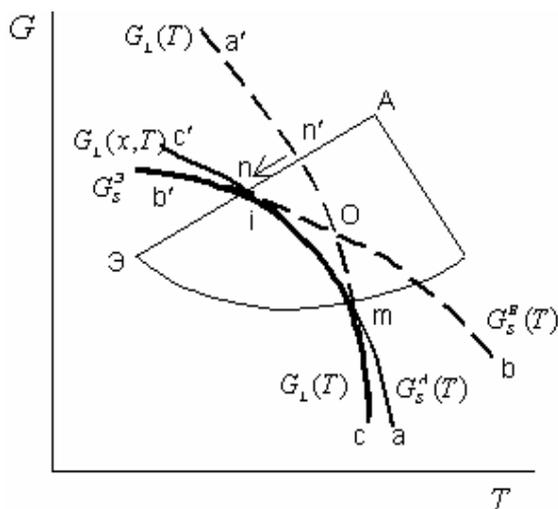
Движущими силами кристаллизации типа НРВК в данном случае будут:

- при кристаллизации компонента А

$$-^A f T^-, \quad (8)$$

- при кристаллизации эвтектики

$$x T -^A f T^-. \quad (9)$$



**Рис.** . Кривые температурной зависимости свободной энергии Гиббса для механической смеси с нерастворимостью компонентов с учетом ее концентрационной зависимости в двухфазной области

Проведенный выше анализ температурной зависимости простых веществ и сплавов фиксированного состава справедлив и для других сплавов в системах А-В с разной растворимостью. В литературе в достаточной мере освещены концентрационные термодинамические характеристики, в частности, энергия Гиббса  $f x T$  и ее изменение в зависимости от концентрации и температуры, принципы построения и расшифровки диаграмм состояния. В перспективе необходим температурно - концентрационный анализ более сложных систем, в особенности,

движущих сил различных фазовых превращений. Для этого следует использовать все имеющиеся способы физической и геометрической термодинамики для описания кривых  $x T$  для различных агрегатных состояний вещества.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коттрелл А.Х. Строение металлов и сплавов. М.:Гос. НТИ л-ры по чер. и цв. Metallургии. 1961. 288 с.
2. Александров В.Д., Фролова С.А., Рыженко С.С. Влияние температуры и времени отжига расплава Sb на его кристаллизацию // Вестник ДонГАСА, 2001. 1(26). С. 106–109.
3. Александров В.Д., Александрова В.Н., Баранников А.А., Добрица Н.В., Малиновская Н.Е., Фролова С.А. Плавление и кристаллизация капель меди, серебра и золота // Письма в ЖТФ, 2001. Т. 27. Вып. 6. С. 86–89.
4. Александров В.Д., Баранников А.А., Фролова С.А. Построение диаграмм состояния Bi-Sb и Sn-Bi с предкристаллизационными переохлаждениями // "Металлы", 2002. № 5. С. 105–111.
5. Александров В.Д., Фролова С.А. Кристаллизация переохлажденной серы // Материаловедение, 2003. № 10. С. 55–59.
6. Александров В.Д., Фролова С.А. Исследование переохлаждений при кристаллизации сплавов в системе In-Bi // Сб. тр. межд. конф. Стародубовские чтения. Днепропетровск, 2003. Т.1. С. 164–169.
7. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn-Bi // Расплавы, 2003. № 3. С. 14–21.
8. Александров В.Д., Фролова С.А. Исследование влияния термовременной предыстории на кристаллизацию химических соединений // Сб. тр. межд. конф. благородные металлы. Донецк, 2003. С. 499–451.
9. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.:Мет., 1987. 687 с.
10. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. М.: МГУ, 1986. 264 с.

© Александров В.Д. Фролова С.А.