

УДК 532. 781-785-548.1

Александров В.Д., Соболев О.В., Фролова С.А., Щebetовская Н.В.
(Донбасская национальная академия строительства и архитектуры),
Стасевич М.В. (ДонНТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА

Методами геометрической термодинамики проанализирована температурная зависимость свободной энергии Гиббса G при кристаллизации бинарных систем $A - B$, образующих в твердом состоянии сплавы эвтектического типа.

В статье [1] нами был опубликован анализ температурной зависимости свободной энергии Гиббса G от температуры T методами геометрической термодинамики при кристаллизации бинарных систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной и неограниченной растворимостью компонентов в твердой фазе. В данной работе применен подобный подход к бинарным системам $A+B$, образующим в твердом состоянии сплавы эвтектического типа без взаимной растворимости этих компонентов.

В значении термодинамической функции $G(T)$ при постоянном давлении для простого вещества в однофазном состоянии можно выделить ряд вкладов различного происхождения [2]:

$$G(T) = H_0 + G_{эл}(T) + G_{гарм}(T) + G_{анг}(T) + G_{магн}(T) + G_{деф}(T). \quad (1)$$

Первый — энтальпия (H_0) при 0 K — надлежащим выбором начала отсчета энергии может быть обращен в нуль, но только для одной из возможных структур, например, твердой изоморфной фазы. Эта величина получается из квантово-химических расчетов. Второй $G_{эл}$ связан с тепловым возбуждением электронной подсистемы и выражается через коэффициент электронной теплоемкости γ , пропорциональный плотности электронных состояний на уровне Ферми и равен $G_{эл} = -\gamma \cdot T^2/2$. Электронный вклад существенен для металлов и их сплавов. Третий $G_{гарм}$ и четвертый $G_{анг}$ уравнения (1) описывают вклад колебаний кристаллической решетки. При этом доминирует вклад $G_{гарм}$ в приближении гармонических колебаний, а $G_{анг}$ учитывает поправки на отклонение от строго гармонического поведения и дает для кристаллов относительно малую поправку к нему. Для жидких и аморфных тел, наоборот, доминирует «ангармонический» фактор $G_{анг}$. Пятый — магнитный вклад имеет заметную величину только для сильномагнитных веществ. Наконец, дефекты вносят свою лепту ($G_{деф}$) в общую энергию G для кристаллических тел.

Перечисленные факторы свидетельствуют о чрезвычайно сложной зависимости $G=f(T)$, практически не поддающейся точному анализу для конкретных веществ. Феноменологический подход к анализу функции $G=f(T)$ для индивидуального однофазного вещества A (или B) сводится к анализу

энергий $G^A = H^A - S^A T$ или $G^B = H^B - S^B T$, где $S^A = \int_0^T C_p^A dT$ или

$S^B = \int_0^T C_p^B dT$ — энтропии компонентов А и В; H^A, H^B, C_p^A, C_p^B — энтальпии и

теплоемкости этих же компонентов. На рис. 1 показаны подобные зависимости для жидкой $G_L^A(T), G_L^B(T)$ и для твердой $G_S^A(T), G_S^B(T)$ фаз [3] для компонентов А (справа) и В (слева). В силу того, что полный дифференциал $dG = -SdT + VdP$ (где S — энтропия, V — объем, P — давление) и $(\partial G^A / \partial T)_P < 0$ и $(\partial G^B / \partial T)_P < 0$, с ростом температуры кривые $G^A(T)$ и $G^B(T)$ будут понижаться и будут обращены выпуклостью вверх, т.к. $(\partial^2 G^A / \partial T^2) < 0$ и $(\partial^2 G^B / \partial T^2) < 0$.

В точке ϵ пересекаются кривые $G_L^A(T)$ и $G_S^A(T)$, а в точке $\epsilon\zeta$ — кривые $G_L^B(T)$ и $G_S^B(T)$. Эти точки соответствуют температурам плавления T_L^A компонента А и T_L^B компонента В. При этих температурах соблюдается равновесие, т.к. $G_L^A = G_S^A$ в точке ϵ и $G_L^B = G_S^B$ в точке $\epsilon\zeta$. Путь истинной зависимости $G(T)$ с учетом фазового превращения и охлаждения расплава проходит через точки a, ϵ, e для компонента А и через точки $a\zeta, \epsilon\zeta, e\zeta$ для компонента В.

Видно, что выше температуры T_L^A (или T_L^B) устойчива жидкая фаза, а ниже этих температур твердая фаза, т.к. в любой точке энергия Гиббса одной из фаз меньше энергии Гиббса другой фазы в этой же точке.

При изучении фазовых превращений важен анализ разности энергий Гиббса $\Delta G = G_\alpha - G_\beta$ между сосуществующими фазами α и β :

$$\Delta G = H_0 + \Delta G_{эл} + \Delta G_{гарм} + \Delta G_{анг} + \Delta G_{магн} + \Delta G_{деф} + \Delta G_{пов}. \quad (2)$$

В данном случае появляется новое слагаемое $\Delta G_{пов}$, связанное с наличием межфазной поверхностной энергией.

В зависимости от рода фазовых превращений вклад ряда членов в (2) становится малозначительным, тогда как на первый план выдвигаются другие. Так, при резком изменении электронных свойств в процессе фазовых превращений существенен вклад $\Delta G_{эл}$; при превращении в точке Кюри ферромагнетика в парамагнетик — вклад $\Delta G_{магн}$ и т.д. При кристаллизации решающую роль играют объемные конфигурационные составляющие $\Delta G_V = \Delta G_{гарм} + \Delta G_{анг}$, а также $\Delta G_{пов}$ и $\Delta G_{деф}$. Феноменологический подход приводит к зависимости ΔG от переохлаждения ΔT^- при кристаллизации вещества:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S T = \Delta H - \frac{\Delta H}{T_L} T = \frac{\Delta H \Delta T^-}{T_L}, \quad (3)$$

где ΔH — энтальпия превращения, $\Delta T^- = T_L - T$, T_L — температура превращения.

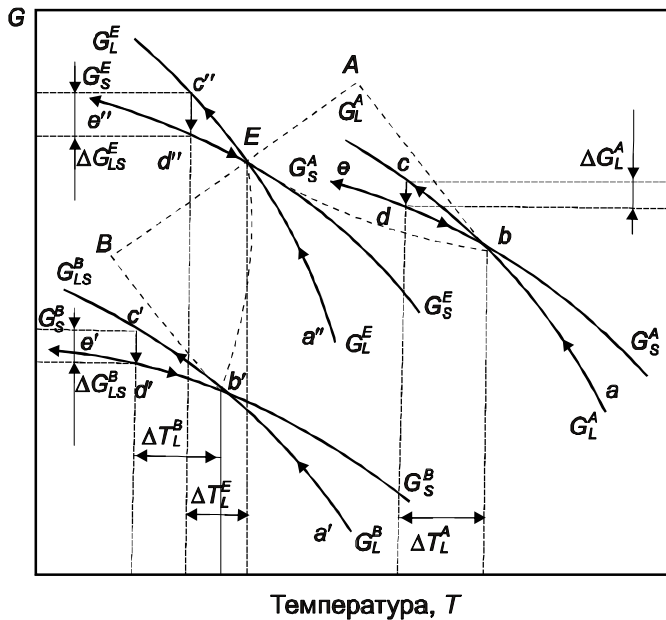


Рис. 1. Графики температурной зависимости энергии Гиббса G от температуры для жидкой (G_L) и твердой (G_S) фазы, построенные для чистых компонентов А и В, а также эвтектического сплава Е.

Подобная зависимость $\Delta G = f(\Delta T^-)$ универсальна для любого превращения относительно соответствующих точек фазового превращения (температур плавления простых веществ и химических соединений, температур ликвидуса T_L и солидуса T_S для сплавов и др.) На рис. 1 наглядно видна зависимость $\Delta G_{LS} = f(\Delta T^-)$ при кристаллизации компонентов А и В.

Для сплавов в выражении (2) добавляется энергия смешения $\Delta G_{\text{смеш}}$ компонентов, что еще более усложняет анализ зависимости ΔG не

только от температуры, но и от концентрации компонентов x_A , x_B , энергии межмолекулярного взаимодействия u_{AB} , от типа растворов. Так для бинарных регулярных растворов согласно статистической модели [2-3]:

$$\Delta G_{\text{смеш}} = x_A x_B u_{AB} + RT(x_A \ln x_B + x_B \ln x_A), \quad (4)$$

а для других типов растворов и моделей эта зависимость еще сложнее.

При кристаллизации сплавов следует иметь ввиду, что состояние системы проходит через три зоны — жидкую, жидко-твердую и твердую. Учитывая отсутствие в литературе надежных данных по зависимости $G = f(T, x)$ для сплавов, можно лишь провести качественную оценку методами геометрической термодинамики значения $G_L^{AB}(T)$, $G_{LS}^{AB}(T)$, $G_S^{AB}(T)$ для указанных областей.

Рассмотрим бинарную систему А–В эвтектического типа без взаимной растворимости компонентов в твердой фазе. Здесь возможны два варианта анализа энергии Гиббса. Первый — это анализ температурной зависимости $G_L^{AB}(T)$, $G_{LS}^{AB}(T)$, $G_S^{AB}(T)$ для сплава А–В фиксированного состава с учетом фазовых превращений. Второй — анализ $G_L(T)$ для жидкой фазы фиксированного состава, $G_S^A(T)$, и $G_S^B(T)$ для кристаллов А и В, т.к. имеем в конечном итоге механическую смесь кристаллов индивидуальных веществ А и В с учетом изменения концентрационной зависимости $G_L = f(T, x)$ в области жидко-твердого состояния.

На рис. 2 показан первый из предполагаемых вариантов как для доэвтектических (1) так и для заэвтектических (2) сплавов.

Для доэвтектического сплава 1 фиксированного состава ниже температуры T_{L1} должны сходиться на линии m_1n_1 три кривые: $G_{L1}^{AB}(T)$, $G_{LS1}^{AB}(T)$, и $G_{S1}^{AB}(T)$. Выбор этих энергий связан с тем, что выше T_{L1} устойчив жидкий раствор, ниже температуры ликвидус выделяются А-кристаллы, а при температуре солидус T_{S1} затвердевает смесь А-В кристаллов. При этом общее содержание компонентов А и В сохраняется неизменным как выше T_{L1} , так и ниже T_{L1} и T_{S1} . Выше T_{L1} $G_{L1}^{AB} < G_{LS1}^{AB} < G_{S1}^{AB}$. Между T_{L1} и T_{S1} до точки O_1 $G_{LS1}^{AB} < G_{L1}^{AB} < G_{S1}^{AB}$, а после O_1 $G_{LS1}^{AB} < G_{S1}^{AB} < G_{L1}^{AB}$. Ниже эвтектической температуры T_E , $G_{S1}^{AB} < G_{LS1}^{AB} < G_{L1}^{AB}$.

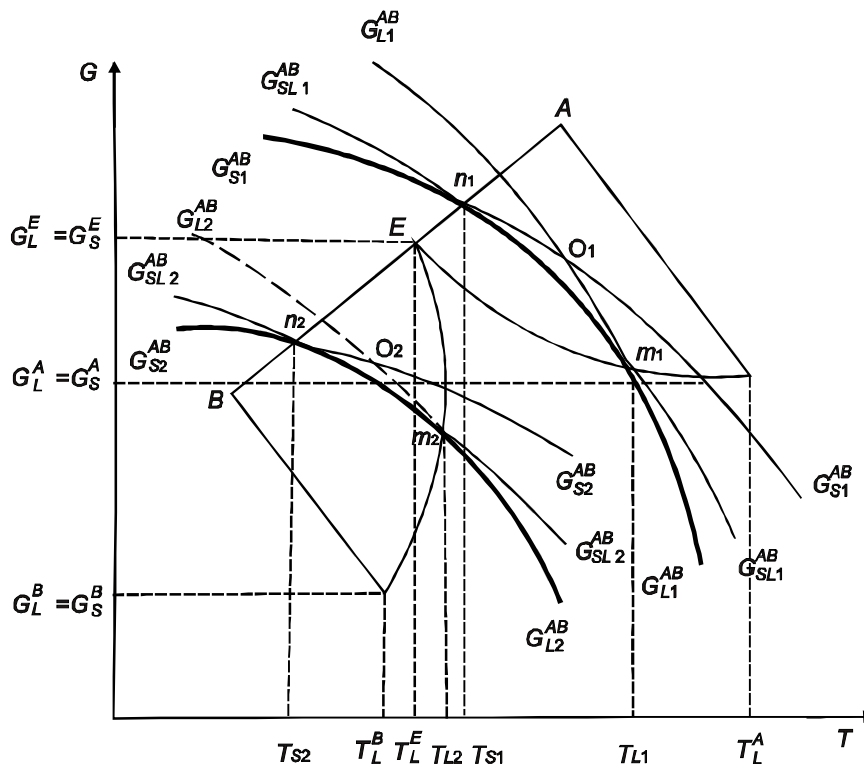


Рис. 2. Графики зависимости свободной энергии Гиббса для жидкой G_L^{AB} , жидко-твердой G_{LS}^{AB} и твердой G_S^{AB} фаз для доэвтектических (1) и заэвтектических (2) сплавов фиксированного состава.

Для заэвтектической зоны 2 сходятся кривые $G_{L2}^{AB}(T)$, $G_{LS2}^{AB}(T)$, $G_{S2}^{AB}(T)$ а их поведение аналогично подобным зависимостям для доэвтектической области 1, за исключением того, что между температурами T_{L2} и T_{S2} выделяются В-кристаллы.

На рис. 2 жирными линиями выделены изменения энергии Гиббса для остывающей жидкой фазы, равновесной кристаллизации между T_L и T_S и дальнейшего охлаждения твердой фазы.

Примеры, разобранные на рис.2, 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, А-кристаллов в доэвтектической области расплав обедняется компонентом А и обогащается компонентом В.

С учетом этого обстоятельства возможен вариант анализа энергии Гиббса G_S^A и G_S^B твердых компонентов А и В и энергий $G_L(x, T)$ для жидкого раствора. Дабы избежать спекуляций о влиянии концентрации второй компоненты на G_S^A и G_S^B , рассмотрим одну лишь доэвтектическую зону диаграммы состояния для механической смеси без взаимной растворимости компонентов А и В (рис. 3).

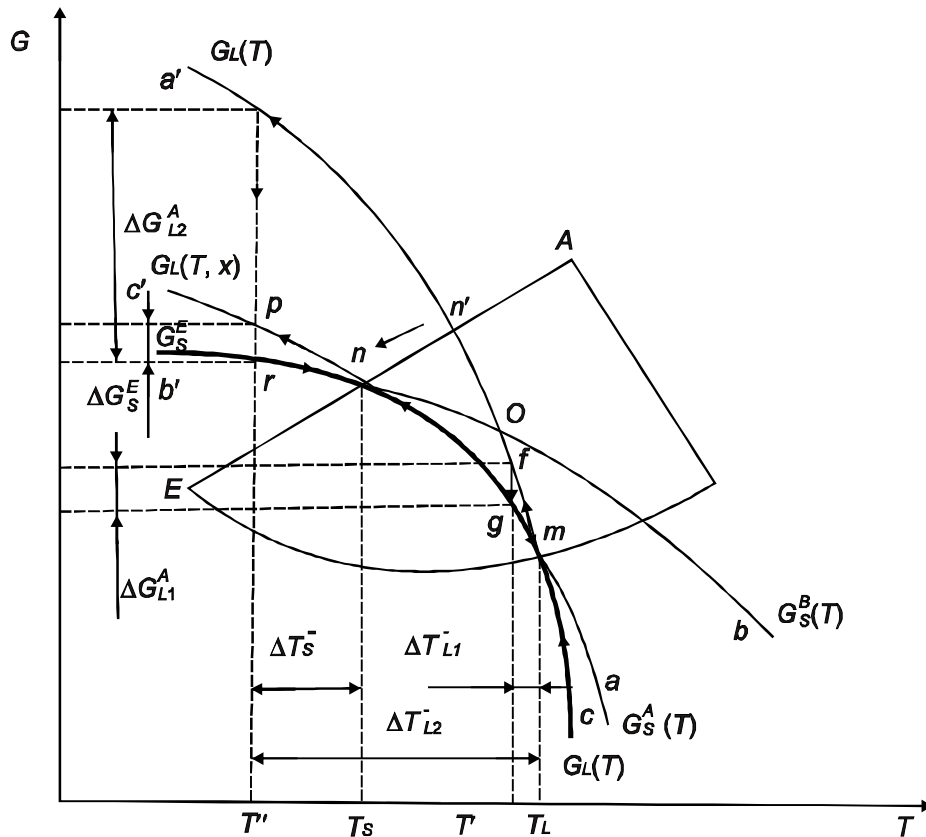


Рис. 3. Графики зависимости энергии Гиббса от температуры для жидкой G_L , твердых G_S^A , G_S^B фаз для сплава образующего твердую механическую смесь с учетом ее концентрационной зависимости в двухфазной доэвтектической области.

Пусть кривая $G_S^A(T)$ проходит через точки $amnc'$, кривая $G_S^B(T)$ — через точки $bonb'$, кривая $G_L(T)$ — через точки $cton'a'$.

В двухфазной области от точки m до точки n G_L 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 $G_L(x, T)$ будет смещаться к эвтектике Э, точка n' переместится к точке n , а новая кривая $G_L(x, T)$ при некоторой фиксированной избыточной концентрации x одной из компонент (в нашем случае компонентом В) будет проходить через точки $ctmnc'$. Пусть кристаллизация будет иметь вид $ctminb'$ (выделен жирной линией) с квазиравновесной кристаллизацией в любой точке i между m и n , т.к. $G_{Si}^A = G_{Li}(x)$. При этом в точке m будут выпадать кристаллы А, а в точке n — эвтектика (смесь А+В). В последнем случае кривые

$G_S^B(T)$ и $G_S^A(T)$ ниже линии солидуса (эвтектической прямой) сливаются и проходят через точки nb' .

Рассмотренные выше (рис. 1–3) зависимости энергии Гиббса от температуры и концентрации позволяют с термодинамических позиций обосновывать различные виды кристаллизации от квазиравновесных (КРК) с практическим отсутствием переохлаждений до неравновесно-взрывных (НРВК) со значительными переохлаждениями, указывать на их направления и движущие силы.

Для простых веществ и химических соединений путь кристаллизации типа КРК (рис. 1) проходит через точки abc , а типа НРВК по схеме $a \textcircled{R} b \textcircled{R} c \textcircled{R} d \textcircled{R} b \textcircled{R} e$ с движущей силой $\Delta G_{LS}^A(\Delta T_L^A)$. Аналогично для веществ В при КРК путь кристаллизации лежит через точки $a'b'c'$, а типа НРВК по схеме $a' \rightarrow bc' \textcircled{R} c'c' \textcircled{R} dc' \textcircled{R} bc' \textcircled{R} e'c'$ с движущей силой $\Delta G_{LS}^B(\Delta T_L^B)$. Подобные разновидности процессов кристаллизации в зависимости от условий эксперимента и типа вещества обнаружены на Bi, Te, Sb, S, H₂O, PbCl₂, Na₂S₂O₃·5H₂O и др. [4–10]. Они показаны в виде схематических графиков охлаждения в координатах температура–время на рис. 4 (кривая 1 и 2).

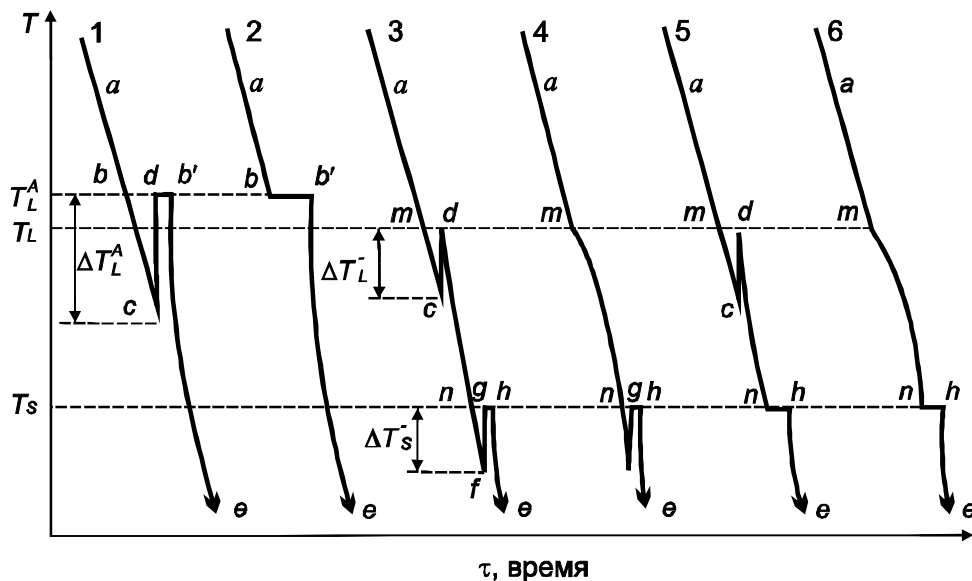


Рис. 4. Кривые охлаждения для чистых сплавов (1, 2) и сплавов (3–6) эвтектического типа с различными переохлаждениями относительно температур ликвидуса ΔT_L^- и солидуса ΔT_S^- .

В последнее время аналогичные данные о КРК и НРВК появились и при исследовании сплавов эвтектического типа в системах In-Sb, In-Bi, H₂O-Na₂S₂O₃, причем наблюдаются различные сочетания относительно линий ликвидуса (L) и солидуса (S) (рис. 4) [11–12].

Наличие одновременных ΔT_L^- и ΔT_S^- , либо их отсутствие относительно линий ликвидус и солидус характеризуют кривые 3 и 6 соответственно. Кривая охлаждения 4 свидетельствует об отсутствии ΔT_L^- и наличии ΔT_S^- , а кривая 5, наоборот, о наличии ΔT_L^- и отсутствии ΔT_S^- . «Пути» подобных разновидностей кристаллизации в сплавах можно проследить и на кривых зависимости

свободных энергий Гиббса от температуры. На примере доэвтектического сплава (рис. 3). Сопоставляя кривые 3–6 на рис. 4 с путями кристаллизации на рис. 3 можно сделать следующие выводы:

— кривая 3 на рис. 4 с $\Delta T_L^- \neq 0$, $\Delta T_S^- \neq 0$ соответствует ходу кривой $G(T)$ на рис. 3 по схеме $c \textcircled{R} m \textcircled{R} f \textcircled{R} g \textcircled{R} m \textcircled{R} g \textcircled{R} n \textcircled{R} p \textcircled{R} r \textcircled{R} n \textcircled{R} b\zeta$ с движущими силами «фазовых превращений» $\Delta G_L^A > 0$, $\Delta G_L^E > 0$;

— кривая 4 (рис. 4) с $\Delta T_L^- = 0$, $\Delta T_S^- \neq 0$ соответствует изменению $G(T)$ по схеме $c \textcircled{R} m \textcircled{R} n \textcircled{R} p \textcircled{R} r \textcircled{R} n \textcircled{R} b\zeta$ с $\Delta G_L^A \approx 0$, $\Delta G_L^E > 0$;

— кривая 5 (рис. 4) с $\Delta T_L^- \neq 0$, $\Delta T_S^- = 0$ соответствует изменению $G(T)$ по схеме $c \textcircled{R} m \textcircled{R} f \textcircled{R} g \textcircled{R} m \textcircled{R} n \textcircled{R} b$ (рис. 3) с $\Delta G_L^A > 0$, $\Delta G_L^E \approx 0$;

— кривая 6 (рис. 4) с $\Delta T_L^- = 0$, $\Delta T_S^- = 0$ соответствует изменению $G(T)$ по схеме $c \textcircled{R} m \textcircled{R} n \textcircled{R} b\zeta$

Что касается эвтектического сплава E, то при кристаллизации с $\Delta T_L^E = 0$ и $\Delta G_{LS}^E \approx 0$ ход кривой $G(T)$ возможен по пути $a^2 \textcircled{R} E \textcircled{R} e^2$ а при кристаллизации с $\Delta T_L^E \neq 0$, $\Delta G_{LS}^E > 0$ кривая $G(T)$ будет идти по схеме $a^2 \textcircled{R} E \textcircled{R} c^2 \textcircled{R} d^2 \textcircled{R} E \textcircled{R} e^2$ (рис. 1).

Литература

1. **Александров В.Д., Фролова С.А.** Анализ температурной зависимости свободной энергии Гиббса при кристаллизации сплавов методами геометрической термодинамики // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2005. — Вип. 95. — С. 42–48.
2. **Соколовская Е.М., Гузей Л.С.** Металлохимия. — М.: МГУ, 1986. — 264 с.
3. **Коттрелл А.Х.** Строение металлов и сплавов. — М.: Гос. НТИ л-ры по черн. и цв. металлургии, 1961. — 288 с.
4. **Александров В.Д., Петренко В.И.** Эффект скачкообразного перехода от равновесной кристаллизации капель висмута к неравновесно-взрывной // Письма в ЖТФ, 1983. — Т. 9. — В. 22. — С. 1354–1356.
5. **Александров В.Д., Петренко В.И.** Новые экзо-и эндотермические эффекты в расплаве теллура, обнаруженные методом БТД // Расплавы, 1988. — Т. 2. — В. 5. — С. 29–34.
6. **Александров В.Д., Петренко В.И.** Поэтапное плавление и кристаллизация двухлористого свинца // Расплавы, 1992. — № 3. — С. 83–85.
7. **Александров В.Д.** Влияние термической предыстории расплава сурьмы на скачкообразный переход от равновесной к неравновесно-взрывной кристаллизации // Неорганические материалы, 1992. — Т. 28. — № 4. — С. 709–714.
8. **Александров В.Д., Баранников А.А.** Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях // Журнал физической химии, 2000. — Т. 74. — № 4. — С. 595–599.
9. **Александров В.Д., Баранников А.А.** Исследование влияния термической предыстории на фазовые превращения в элементарной сере // Украинский химический журнал, 2001. — Т. 67. — № 2. — С. 88–93.
10. **Александров В.Д., Соболев О.В.** Экспериментальные исследования перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления на процесс кристаллизации натрия тиосульфата пятиводного // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2006. — Вип. 108(8). — С. 65–69.
11. **Александров В.Д., Раухман М.Р., Боровин В.И., Стрельникова И.А., Ермакова Н.Г.** Построение диаграммы состояния в системе индий-сурьма по предкристаллизационным переохлаждениям и критическим перегревам // Металлы, 1992. — № 6. — С. 186–195.