

УДК 54.544

## АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ РАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА МЕТОДАМИ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В.Д. Александров, Н.В. Щebetовская, О.В. Александрова, Е.А. Покинтелица  
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры  
86123, Украина, Донецкая обл., Макеевка, Державина, 2  
schebetovskaja.n@mail.ru

**Аннотация:** Методами геометрической термодинамики показаны возможные варианты зависимости энергии Гиббса от температуры и концентрации компонентов в двухфазной зоне при равновесной кристаллизации сплавов эвтектического типа.

**Ключевые слова:** равновесная кристаллизация, двухкомпонентные сплавы, геометрическая термодинамика, энергия Гиббса.

В основе термодинамических представлений о фазовых превращениях первого рода лежит анализ зависимости свободной энергии Гиббса  $G$  от температуры, давления, концентрации и др. [1-3]. Феноменологический подход к анализу функции  $G = f(T)$  при постоянном давлении для индивидуального однофазного вещества сводится к анализу энергий  $G = H - ST$ , где  $S = \int_0^T C_p dT$  – энтропия,  $H$  – энтальпия,  $C_p$  – теплоемкость. На рис. 1 показана подобная зависимость для жидкой  $G_L(T)$  и для твердой  $G_S(T)$  фаз. В силу того, что полный дифференциал  $dG = -SdT + VdP$  (где  $V$  – объем,  $P$  – давление) и  $(\partial G / \partial T)_P < 0$ , с ростом температуры кривые  $G(T)$  будут опускаться и будут обращены выпуклостью вверх, т.к.  $(\partial^2 G / \partial T^2) < 0$ .

В точке  $b$  пересекаются кривые  $G_L(T)$  и  $G_S(T)$ . Эта точка соответствует температуре плавления  $T_L$ . При этой температуре соблюдается равновесие, т.к.  $G_L = G_S$ . Путь истинной зависимости  $G(T)$  при охлаждении расплава с учетом фазового превращения проходит через точки  $a$ ,  $b$ ,  $e$ . Видно, что выше температуры  $T_L$  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.

Вместе с тем, в литературе отсутствует подобное представление изменения энергий Гиббса  $G_S$  и  $G_L$  от температуры для сплавов. Выберем в качестве объекта для анализа энергий Гиббса систему эвтектического типа без взаимной растворимости компонентов (рис. 2). В правой части этого рисунка показаны некоторые схематические термограммы охлаждения, характеризующие равновесную кристаллизацию для чистых компонентов  $A$ ,  $B$  и эвтектической смеси  $E$ , а также термограммы охлаждения одного

дозвтектического и заэвтектического состава. Точки  $a_1 - a_5$  относятся к началу охлаждения расплавов, точки  $b_1 - b_5$  – к началу плавления на линии ликвидуса, точки  $e_2 - e_4$  – на линии солидуса, точки  $f_1 - f_5$  – к завершению процесса охлаждения.

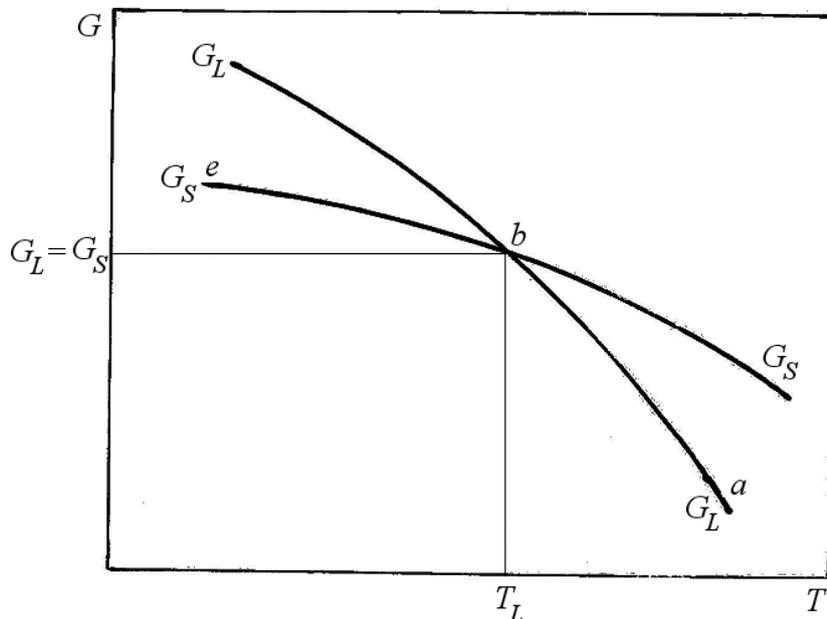


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса  $G$  от температуры  $T$  для твердой  $G_S$  и жидкой  $G_L$  фаз

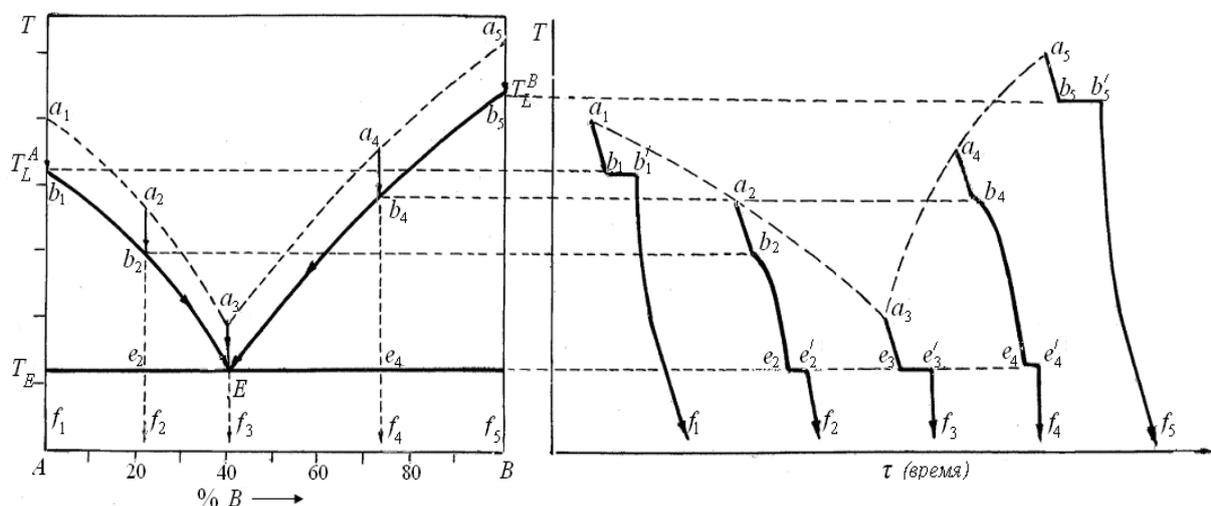


Рис. 2. Диаграмма состояния эвтектического типа с путями охлаждения (слева) и термограммы охлаждения компонентов  $A(1)$ ,  $B(5)$ , сплава эвтектического состава  $E(3)$  и одного доэвтектического (2) и одного заэвтектического (4) сплавов

Равновесная диаграмма состояния обычно строится при плавлении сплавов. При охлаждении сплавов также строится подобная диаграмма, но точки ликвидуса и солидуса фиксируются при охлаждении слабо

прогретых расплавов при медленном охлаждении. Пунктирными линиями выше линии ликвидуса отмечены «предельные» температуры прогрева расплавов, после охлаждения которых, еще имеет место квазиравновесная кристаллизация с практическим отсутствием переохлаждений [4].

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  $G = f(T)$  для сплавов, можно лишь провести качественную оценку методами геометрической термодинамики значения  $G_L^{AB}(T)$  для жидкого раствора,  $G_{LS}^{AB}(T)$  для смеси компонентов в области жидко-твердого состояния,  $G_S^{AB}(T)$  для твердой эвтектической смеси.

Рассмотрим бинарную систему  $A+B$  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  $A+B$  фиксированного состава с учетом фазовых превращений. Второй – анализ  $G_L(T)$  для жидкого раствора фиксированного состава,  $G_S^A(T)$  и  $G_S^B(T)$  для кристаллов  $A$  и  $B$ , т.к. имеем в конечном итоге механическую смесь кристаллов индивидуальных веществ  $A$  и  $B$  с учетом изменения концентрационной зависимости  $G_L = f(T, x)$  в области жидко-твердого состояния.

На рис. 3 на диаграмме состояния, обозначенной пунктирными линиями, показан первый из предполагаемых вариантов как для доэвтектических (I) так и для заэвтектических (II) сплавов. Для доэвтектического сплава 2 фиксированного состава ниже температуры  $T_{L2}$  на линии  $b_2e_2$  должны сходиться три кривые:  $G_{L1}^{AB}(T)$ ,  $G_{LS1}^{AB}(T)$  и  $G_{S1}^{AB}(T)$ . Выбор этих энергий связан с тем, что выше  $T_{L2}$  устойчив жидкий раствор. Ниже температуры ликвидуса выделяются кристаллы  $A$ , а при температуре солидуса  $T_{S2}$  затвердевает эвтектическая смесь кристаллов  $A-B$ . При этом общее содержание компонентов  $A$  и  $B$  сохраняется неизменным как выше  $T_{L2}$ , так и ниже  $T_{L2}$  и  $T_{S2}$ . Выше  $T_{L2}$   $G_{L2}^{AB} < G_{LS2}^{AB} < G_{S2}^{AB}$ . Между  $T_{L2}$  и  $T_{S2}$  до точки  $O_2$   $G_{LS2}^{AB} < G_{L2}^{AB} < G_{S2}^{AB}$ , а после  $O_2$   $G_{LS2}^{AB} < G_{S2}^{AB} < G_{L2}^{AB}$ . Ниже эвтектической температуры  $T_E$ ,  $G_{S2}^{AB} < G_{LS2}^{AB} < G_{L2}^{AB}$ . Для заэвтектической зоны II сходятся кривые  $G_{L4}^{AB}(T)$ ,  $G_{LS4}^{AB}(T)$ ,  $G_{S4}^{AB}(T)$ , а их поведение аналогично подобным зависимостям для доэвтектической области I, за исключением того, что между температурами  $T_{L4}$  и  $T_{S4}$  выделяются кристаллы  $B$ .

На рис. 3 жирными линиями выделены изменения энергии Гиббса для остывающей жидкой фазы, равновесной кристаллизации между температурами ликвидуса и солидуса и дальнейшего охлаждения твердой фазы. Эти линии соответствуют кривым охлаждения сплавов для до- и заэвтектического составов, показанных на рис. 2.

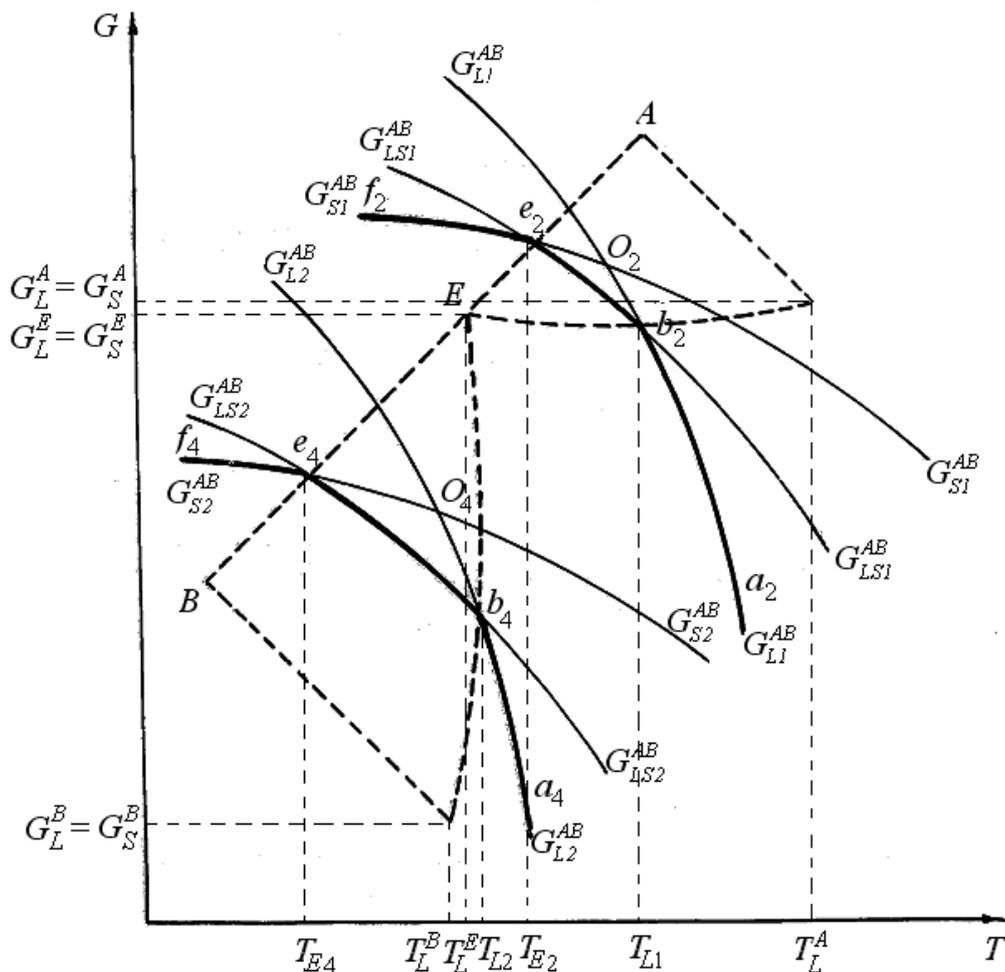


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса от температуры для расплавов бинарной системы эвтектического типа в доэвтектической (1) и в заэвтектической (2) областях

Кривые  $G(T)$ , разобранные на рис. 3, относятся к анализу зависимости энергий Гиббса в разных фазовых областях при неизменной концентрации компонентов, в том числе для жидко-твёрдого состояния. Но даже в этом случае общая концентрация компонентов  $A$  и  $B$  остается постоянной, т.к. при выпадении, например кристаллов  $A$  в доэвтектической области, расплав обедняется компонентом  $A$  и обогащается компонентом  $B$ . С учетом этого обстоятельства возможен вариант анализа энергий Гиббса  $G_S^A$  и  $G_S^B$  для твердых компонентов  $A$  и  $B$  и энергий  $G_L(T, x)$  в области жидко-твёрдого состояния.

Дабы избежать спекуляций о влиянии концентрации второй компоненты на  $G_S^A$  и  $G_S^B$ , рассмотрим одну лишь доэвтектическую зону (I) диаграммы состояния для механической смеси без взаимной растворимости компонентов  $A$  и  $B$  (рис. 4). На этом рисунке показан ход кривых  $G_S^A$ ,  $G_S^B$ ,  $G_L(T)$ .

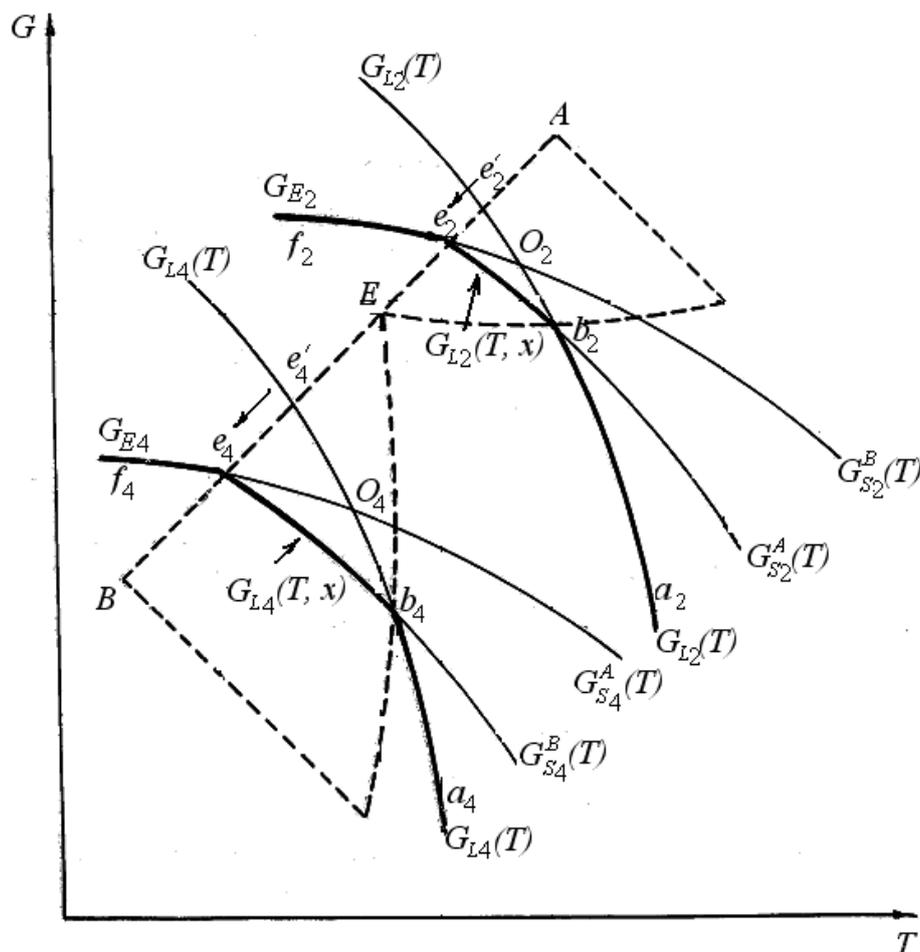


Рис. 4. Пути изменения энергии Гиббса при равновесной кристаллизации для сплавов до- (2) и заэвтектического (3) составов.

В двухфазной области от точки  $b_2$  до точки  $e_2$  энергия Гиббса зависит от температуры  $T$  и концентрации  $x - G_L(T, x)$ , т.к. при кристаллизации происходит изменение фазового состава жидкости (она обогащается компонентом  $B$ ). В результате кривая  $G_L(T, x)$  будет смещаться к эвтектике  $E$ , точка  $e_2'$  переместиться к точке  $e_2$ , а новая кривая  $G_L(T, x)$  при некоторой фиксированной избыточной концентрации  $x$  одного из компонента (в нашем случае компонентом  $B$ ) будет проходить через точки  $a_2, b_2, e_2, f_2$ . Аналогичным образом меняются энергии  $G_{L4}(T)$ ,  $G_{S4}^A(T)$ ,  $G_{S4}^B(T)$  и для заэвтектической области. Следовательно,

пути изменения энергии Гиббса при охлаждении с учетом процесса кристаллизации, будут проходить по пути  $a_2 \rightarrow b_2 \rightarrow e_2 \rightarrow f_2$  для доэвтектического сплава и по пути  $a_4 \rightarrow b_4 \rightarrow e_4 \rightarrow f_4$  для заэвтектического сплава.

Таким образом, пользуясь термограммами охлаждения сплавов и диаграммой состояния можно спрогнозировать закономерности температурно-концентрационных зависимостей энергии Гиббса при кристаллизации.

### **Библиографический список:**

1. **Коттрелл, А.Х.** Строение металлов и сплавов / А.Х. Коттрелл. – М.: Металлургиздат, 1961. – 288 с.
2. **Чалмерс, Б.** Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.
3. **Жуховицкий, А.А.** Физическая химия / А.А. Жуховицкий. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
4. **Александров, В.Д.** Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред / В. Д. Александров. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.