

вать вторичные
влияния дав-
рфные превра-

Поступило
7 IX 1950

Доклады Академии Наук СССР
1950. Том LXXV, № 3

ХИМИЯ

Я. Е. ГЕГУЗИН и Б. Я. ПИНС

**РАСЧЕТНЫЕ И ОПЫТНЫЕ ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСИЯ
ПРОСТЕЙШИХ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 26 IX 1950)

Положение кривых распада растворов на диаграмме определяется по расчету (1-4): а) температурами (T_A и T_B) и б) теплотами плавления (Q_A и Q_B) чистых компонент, а также в) величиной так называемых энергий смещения в различных фазах (U_0^I — в жидкой, U_0^{II} , U_0^{III} и т. д. в твердых фазах). Сопоставление расчета с экспериментом было пока выполнено (4) лишь для четырех двойных систем, имеющих диаграммы одного типа — с эвтектической точкой при полной нерастворимости в твердых фазах. Ниже приводится сопоставление с 20 опытными диаграммами 3 различных типов.

1. Диаграмма типа „сигара“. Условия образования такой диаграммы, согласно расчету, следующие:

а) Система должна быть двухфазной (оба компонента в твердой фазе должны обладать кристаллической решеткой одного типа, чему соответствует в приближении расчета одинаковый скачок энтропии при плавлении обеих компонент $Q_A/NkT_A = q = Q_B/NkT_B$. Здесь k — постоянная Больцмана, q — скачок энтропии в расчете на 1 частицу).

б) Должны быть выполнены неравенства:

$$\left| \frac{kq(T_B - T_A)}{U_0^I - U_0^{II}} \right| \geq 1, \quad (1)$$

$$2U_0^Ix(1-x) \leq kT, \quad 2U_0^{II}y(1-y) \leq kT, \quad (2)$$

где x и y — концентрации жидкого и твердого растворов.

Последние неравенства можно практически писать в форме (4):

$$U_0^I \leq 2kT, \quad U_0^{II} \leq 2kT, \quad (2a)$$

так как произведения $x(1-x)$ и $y(1-y)$ всегда $\leq 1/4$. Уравнения линий $x = x(T)$ и $y = y(T)$, ограничивающих область расслоения:

$$kT = \frac{U_0^Ix^2 - U_0^{II}y^2 + kqT_A}{q - \ln \frac{1-x}{1-y}} = \frac{U_0^I(1-x)^2 - U_0^{II}(1-y)^2 + kqT_B}{q - \ln \frac{x}{y}} \quad (3)$$

приближенно могут быть представлены (после разложения логариф-

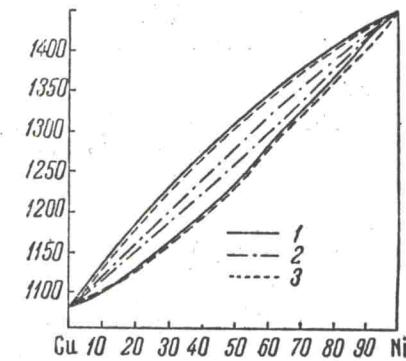


Рис. 1. Cu — Ni. 1 — экспериментальная кривая, 2 — $U_0^I = U_0^{II} = 0$, 3 — $U_0^I = U_0^{II} = 3.1 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.