

УДК 541.123.7

ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ДИАГОНАЛЕЙ

© Б. Г. Головкин¹*Статья поступила 5 октября 2016 г.*

Предложен новый подход в построении фазовых диаграмм трехкомпонентных систем — метод диагоналей, основанный на том, что диагонали треугольника делят его стороны в тех же пропорциях, в каких компоненты находятся в соответствующем составе, так что точка их пересечения может служить фигуративной точкой состава. Метод обладает явными преимуществами в части быстроты, легкости и простоты исполнения по сравнению с известными способами (методами параллелей Розебома, перпендикуляров Гиббса и векторов — универсальным методом, позволяющим строить фазовые диаграммы с любым числом компонентов) как при построении самой диаграммы, так и при определении составов, отвечающих соответствующим фигуративным точкам системы.

Ключевые слова: фазовые диаграммы; трехкомпонентные системы; метод Розебома; метод Гиббса; универсальный метод построения диаграмм; метод диагоналей; метод перпендикуляров; метод параллелей; метод векторов.

Классический метод поиска новых химических соединений и неорганических материалов — изучение фазовых равновесий многокомпонентных систем (трехкомпонентные системы на настоящий момент наиболее перспективны). При этом результаты фазового анализа [1] равновесных продуктов твердо- и газотвердофазных реакций удобно представлять в виде соответствующих фазовых диаграмм [2–8].

Известно несколько принципиально различных методов построения диаграмм фазовых равновесий в трехкомпонентных системах [2–6].

Основание диаграммы, как правило, — равносторонний треугольник. В способе Гиббса [3] (рис. 1, а) высоту (h) треугольника ABC с длинами сторон l соотносят со 100 % мол. К двум сторонам его из произвольных точек (F на стороне AB и G на стороне AC) восстанавливают перпендикуляры FE высотой $0,5h$, поскольку содержание противоположащего стороне AB компонента C в интересующем составе составляет 50 % мол., и GD высотой $0,33h$, так как содержание компонента B , противоположащего стороне AC , — 33,3 % мол. (по этой причине способ еще называют методом перпендикуляров). Через концы E и D этих перпендикуляров проводят прямые RS и PT , параллельные AB и AC . Искомая фигуративная точка N состава $A_1B_2C_3$ — точка пересечения прямых.

В способах Розебома [3, 4] (рис. 1, б) длины сторон l треугольника ABC соотносят со 100 % мол. (вариант прямоугольного треугольника известен как 1-й метод Розебома, а равностороннего треугольника — как 2-й). На стороне AB от вершины A откладывают

отрезок AF длиной $0,33l$, так как содержание компонента B в интересующем составе $A_1B_2C_3$ — 33,3 % мол. Через точку F проводят прямую FG , параллельную AC . Аналогично от вершины B откладывают отрезок BE длиной $0,167l$ (содержание компонента A — 16,7 % мол.) и проводят через точку E прямую ED , параллельную BC (поэтому способ Розебома называют методом параллелей). Искомая фигуративная точка N состава $A_1B_2C_3$ — точка пересечения этих прямых.

Универсальный метод (рис. 1, в) построения фазовых диаграмм служит для построения диаграмм с любым числом компонентов [2, 5]. Длины сторон l коор-

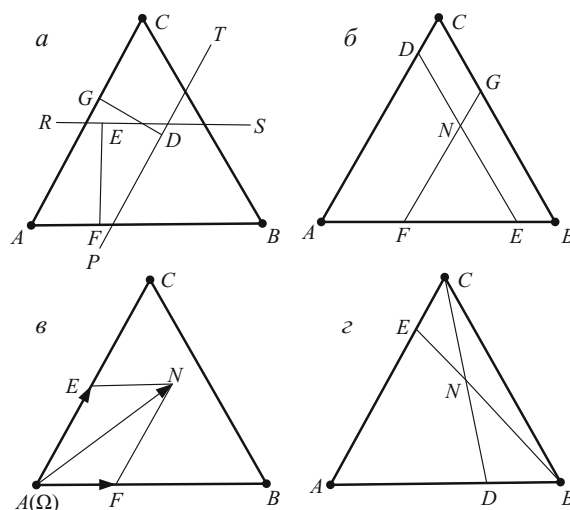


Рис. 1. Построение фигуративной точки N состава $A_1B_2C_3$ методами перпендикуляров (а), параллелей (б), векторным (в) и диагоналей (г)

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: gbg1940@mail.ru



Рис. 2. Расположение фигуративной точки N состава на диаграмме двухкомпонентной системы

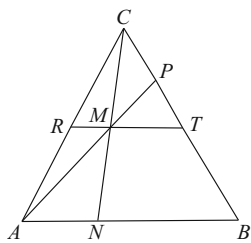


Рис. 3. Построение фигуративной точки M методом диагоналей

динационного равностороннего треугольника ABC (можно использовать и неравносторонние треугольники) соотносят со 100 % мол. Из вершины A откладывают векторы AF длиной 0,33l и AE длиной 0,5l и складывают их по правилу сложения векторов (метод, соответственно, называют методом векторов). Фигуративная точка N суммы векторов — одновременно и фигуративная точка состава $A_1B_2C_3$.

Однако возможен более простой, легкий и удобный для практической работы способ построения фазовых диаграмм трехкомпонентных систем — метод диагоналей. Рассмотрим сначала случай двухкомпонентной системы.

Для определенности составы двухкомпонентной системы будем выражать в мольных процентах. Концы отрезка AB (рис. 2), называемого координатной осью составов системы, — фигуративные точки компонентов A и B соответственно. Соотносим отрезок со 100 % мол. Тогда точка A будет соответствовать 100 %-му содержанию компонента A и нулевому содержанию компонента B , точка B — 100 %-му содержанию компонента B и, соответственно, нулевому содержанию компонента A , а промежуточные точки отрезка AB будут определять соответствующие составы исследуемой системы. Так, химический состав S_N , отвечающий фигуративной точке N , будет определяться формулой

$$S_N = A_{BN/AB} B_{AN/AB}, \quad (1)$$

где AB , AN , BN — длины соответствующих отрезков.

В случае трехкомпонентной системы принимается, что вершины координатного треугольника (необязательно равностороннего) — фигуративные точки соответствующих компонентов (содержание компонента — 100 % мол., а двух других — 0). Тогда для каждой стороны треугольника применимы правила двухкомпонентной системы. Длину стороны соотносим со 100 % мол. соответствующих компонентов.

Пусть нас интересует состав S_M , соответствующий фигуративной точке M , лежащей в плоскости координатного треугольника ABC (вершины со-

ответствуют компонентам A , B и C) на пересечении отрезков CN и AP (рис. 3).

Химический состав, отвечающий фигуративной точке N , определяется формулой (1).

Проведем параллельно стороне AB через точку M прямую RT . Отношение содержаний компонент A $[A]$ и B $[B]$ в точках N и M составит:

$$([A]/[B])_N = BN/AN, \quad (2)$$

$$([A]/[B])_M = MT/MR. \quad (3)$$

Из подобия треугольников BNC и MCT имеем

$$BN/MT = CN/MC, \quad (4)$$

а из подобия треугольников ANC и MCR —

$$AN/MR = CN/MC. \quad (5)$$

Из равенств (4) и (5) получаем

$$BN/MT = AN/MR, \quad (6)$$

откуда

$$BN/AN = MT/MR. \quad (7)$$

Из равенств (2) и (7) следует, что отношения содержаний компонентов A и B в точках M и N равны:

$$([A]/[B])_M = ([A]/[B])_N. \quad (8)$$

Если индекс у компонента A в формуле (1) для состава S_N приравнять единице, то в приведенном виде можно записать

$$S_N = AB_{AN/BN}. \quad (9)$$

Аналогичные выкладки можно сделать и относительно точки P :

$$S_P = BC_{BP/CP},$$

откуда

$$S_P = BC_{BP/CP}. \quad (10)$$

Из равенства (8) следует, что в интересующем нас составе S_M должны выполняться соотношения между компонентами A и B и B и C , согласующиеся с формулами (9) и (10) соответственно. Для получения формулы состава S_M достаточно подставить соотношение (10) в формулу (9):

$$S_M = A(BC_{BP/CP})_{AN/BN} = AB_{AN/BN} C_{BP \cdot AN/CP \cdot BN}. \quad (11)$$

Индексы у компонентов найденного состава могут быть дробными. Чтобы выразить состав целочисленными значениями, следует умножить полученные дробные значения на подходящую константу.

На рис. 1, 2 выполнено построение фигуративной точки N , отвечающей составу $A_1B_2C_3$, методом диагоналей. В определяемом составе отношение содержаний компонентов $[A]:[B] = 1:2$, а отношение $[A]:[C] =$

$= 1:3$. Поэтому точка D располагается от точки B на расстоянии $0,33l$, а точка E — на расстоянии $0,167l$ от точки C . Проводим отрезки (диагонали) CD и BE . Точка их пересечения N — искомая фигуративная точка состава $A_1B_2C_3$.

Обратную процедуру — нахождение фигуративной точки по заданному составу $A_dB_bC_c$ — осуществляют следующим образом. На стороне AB треугольника ABC определяют точку N , которая делит сторону в отношении b/a (в случае $A_1B_2C_3$ — $2:1$, см. рис. 3). Для этого длину AB соотносят с величиной суммы индексов $a + b$ ($2 + 1 = 3$). Количественные содержания компонентов A и B , оцениваемые длинами отрезков BN и AN , определяются формулами:

$$BN = b \cdot AB / (a + b) \quad [2AB / (1 + 2) = 0,67AB],$$

$$AN = a \cdot AB / (a + b) \quad [1 \cdot AB / (1 + 2) = 0,33AB]. \quad (12)$$

Равенства (12) позволяют найти положение точки N , что дает возможность провести диагональ CN . Аналогично строят другую диагональ, например AP . Точка их пересечения и определяет место положения фигуративной точки M искомого состава.

Таким образом, традиционные методы (методы прототипов) имеют существенные недостатки, связан-

ные с необходимостью на чертеже координационного треугольника строить перпендикуляры, параллельные прямые или складывать векторы. Это достаточно трудоемко, особенно если требуется построить большое количество фигуративных точек различных составов. Метод же диагоналей прост и легок в исполнении и может с успехом применяться на практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головкин Б. Г. Фазовый анализ. Методы. Практика применения. — Лап Ламберт Академик Паблишинг, 2017. — 425 с.
2. Головкин Б. Г. Построение диаграмм фазовых равновесий. Многокомпонентные системы. — Лап Ламберт Академик Паблишинг, 2016. — 67 с.
3. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. — М.: Наука, 1976. — 504 с.
4. Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. — М.: Металлургия, 1990. — 239 с.
5. Головкин Б. Г. Универсальный метод построения фазовых диаграмм с любым числом компонентов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. С. 40–43.
6. Новоселова А. В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. — М.: Изд. МГУ, 1987. — 151 с.
7. Петров Д. А. Диаграмма состояния пятикомпонентной эвтектической системы в координатах трехмерной проекции пентагопа / Журнал неорганической химии. 1980. Т. 25. № 3. С. 787–801.
8. Захаров А. М. Диаграммы состояния четверных систем. — М.: Металлургия, 1964. — 240 с.

UDC 541.123.7

CONSTRUCTION OF THE PHASE DIAGRAMS OF TERNARY SYSTEMS USING DIAGONAL METHOD

© B. G. Golovkin

Submitted October 5, 2016.

Four well-known methods for constructing phase diagrams of three-component systems are considered (two methods of Roseboom parallels, the Gibbs perpendicular method and a universal vector method that allows constructing phase diagrams with an optional number of components). A new method for constructing phase diagrams of ternary systems, i.e., method of diagonals is based on the statement that the triangle diagonals divide the sides in the same proportions in which the components are present in the composition, so that the point of their intersection can be considered a figurative point of the composition. The method exhibits clear advantages in rapidity, useability and handling compared to the known methods regarding both construction of the phase diagrams and determination of the compositions attributed to corresponding figurative points of the system.

Keywords: phase diagrams; three-component system; Roseboom method; Gibbs method; universal method of phase diagram construction; diagonal method; method of perpendicular; method of parallels; vectors method.

REFERENCES

1. Golovkin B. G. Phase analysis. Methods. Practice of application. — Lap Lambert Academic Publishing, 2017. — 425 p. [in Russian].
2. Golovkin B. G. Construction of diagrams of phase equilibria. Multicomponent systems. — Lap Lambert Academic Publishing, 2016. — 67 p. [in Russian].
3. Anosov V. Ya., Ozerova M. I., Fialkov Yu. Ya. Fundamentals of physical and chemical analysis. — Moscow: Nauka, 1976. — 504 p. [in Russian].
4. Zakharov A. M. Diagrams of binary and ternary systems. — Moscow: Metallurgiya, 1990. — 239 p. [in Russian].
5. Golovkin B. G. Universal method for constructing phase diagrams with anyarbitrary number of components / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. P. 40–43 [in Russian].
6. Novoselova A. V. Phase diagrams, their construction and methods of investigation. — Moscow: Izd. MGU, 1987. — 151 p. [in Russian].
7. Petrov D. A. Diagram of the state of a five-component eutectic system in the coordinates of a three-dimensional projection of a pentatope / Zh. Neorg. Khimii. 1980. Vol. 25. N 3. P. 787–801.
8. Zakharov A. M. Diagrams of the state of quaternary systems. — Moscow: Metallurgiya, 1964. — 240 p. [in Russian].