K TEÓRII ROVNOVÁŽNYCH MNOHOZLOŽKOVÝCH KONDENZOVANÝCH SÚSTAV (II) SÚSTAVY S CHEMICKÝMI ZLÚČENINAMI, KTORÉ SA TAVIA KONGRUENTNE (1. ČASŤ)

MILAN MALINOVSKÝ

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

A. Všeobecná charakteristika sústav tohto typu; použité termíny

Ako vyplýva z predchádzajúcej práce [4], fázové zloženie všetkých zliatin v sústavách s jednoduchým eutektikom je kvalitatívne rovnaké; zliatiny sa líšia navzájom jednak rôznym relatívnym množstvom jednotlivých tuhých fáz, z ktorých sa skladajú, jednak poradím, v ktorom tieto fázy vykryštalovali z taveniny pri tuhnutí. V dôsledku toho môžeme ľubovoľnú zliatinu k-zložkovej sústavy s jednoduchým eutektikom charakterizovať ako určitú kombináciu z k tuhých fáz. Túto kombináciu pomenujeme *charakteristickou kombináciou*. Z hľadiska fenomenologickej termodynamiky diferenciálne malá zmena v koncentrácii zložiek ľubovoľnej taveniny mnohozložkovej kondenzovanej sústavy s jednoduchým eutektikom má za následok diferenciálne malú zmenu v kvantitatívnom zložení zliatiny, t. j. zmenu v relatívnom množstve fáz, ktoré nachádzame v zliatine. Preto pre všetky zliatiny k-zložkovej sústavy s jednoduchým eutektikom existuje len jedna charakteristická kombinácia k-teho rádu.

Naproti tomu v sústavách s chemickými zlúčeninami, ktoré sa tavia kongruentne, môžeme existujúce zliatiny v najjednoduchšom prípade rozdeliť na najmenej tri skupiny, ktoré sa líšia kvalitatívne, t. j. alebo počtom tuhých fáz, alebo ich kvalitou, alebo v zložitejších prípadoch tým i druhým súčasne. Rád charakteristickej kombinácie zliatin týchto sústav nie je konštantný, ale sa môže meniť od jednej do k včítane; ak sa rád rovná k, sama kombinácia sa môže skladať z rozličných prvkov. Preto diferenciálne malá zmena v zložení zliatiny, t. j. kvantitatívna zmena môže mať za následok zmenu vo fázovom zložení zliatiny, t. j. kvalitatívnu zmenu.

Geometrické miesta figuratívnych bodov vo fázovom diagrame zliatin k-zložkovej sústavy tohto typu, v ktorých počet tuhých fáz je menší než k, pomenujeme *stabilnými deliacimi figúrami* (ďalej len deliace figúry). Tieto obrazce rozdeľujú fázový diagram k-zložkovej sústavy na dva alebo viac jednoduchších fázových diagramov sústav s jednoduchým eutektikom [1, 2, 3]. Zliatiny jednotlivých deliacich figúr sa líšia počtom a charakterom tuhých fáz, z ktorých sa skladajú.

Vo všeobecnom prípade prechádzajú deliace figúry figuratívnymi bodmi základných zložiek*, ako aj figuratívnymi bodmi chemických zlúčenín. Počet prvých p sa pohybuje v intervale

$$0 \leqq p \leqq k - 2, \tag{1}$$

kým počet druhých q v intervale

$$1 \leqq q \leqq a, \tag{2}$$

pričom

k = počet zložiek sústavy,
a = počet chemických zlúčenín v sústave.

Kvalitatívna zmena vo fázovom zložení zliatiny sa uskutoční prirodzene vždy v tom prípade, keď trajektória, znázorňujúca spojitú zmenu koncentrácií základných zložiek, pretne niektorú z deliacich figúr fázového diagramu danej sústavy.

V zliatinách, ktorých figuratívne body sa nachádzajú na niektorej z deliacich figúr, počet tuhých fáz sa pohybuje v medziach od jednej do $(k - 1)$ a je teda vždy menší než v zliatinách, ktorých figuratívne body majú vo fázovom diagrame všeobecnú polohu. V dôsledku toho je aj počet štruktúrnych zložiek v týchto zliatinách vždy menší než k.

Z hľadiska čisto geometrického hlavný rozdiel medzi deliacimi figúrami a v práci [4] opísanými charakteristickými figúrami je v tom, že deliace figúry r-tého rozmeru sú jednoznačne určené koordinátami $(r + 1)$ určujúcich bodov**, avšak pre jednoznačné určenie charakteristických figúr rovnakého rozmeru tento počet koordinát vo všeobecnom prípade nestačí.

Pretože sa zaoberáme len takými zliatinami k-zložkových sústav nášho typu, ktoré obsahujú štruktúrne zložky všetkých rádov v rozmedzí od jednej do k včítane, nepreberáme v tejto práci také zliatiny, ktorých figuratívne body ležia na niektorej z deliacich figúr.

B. Všeobecná charakteristika štruktúrnych zložiek a elementárnych kryštalizačných priestorov sústav s chemickými zlúčeninami, ktoré sa tavia kongruentne

V k-zložkovej sústave s a chemickými zlúčeninami existuje dovedna $(k + a)$ rozličných tuhých fáz. Ak sú všetky tieto fázy v kvapalnom stave dokonale navzájom rozpustné, pri invariantnom rovnovážnom stave koexistuje s jednou kvapalnou fázou celkove k tuhých fáz. Podľa Gibbsovho fázového pravidla bude v našom prípade:

$$v = k - f + 1, \tag{3}$$

* Základné zložky sú také, pomocou ktorých môžeme vyjadriť zloženie ľubovoľnej zliatiny danej sústavy, bez toho, že by sme použili záporné koeficienty.

** Určujúce body sú také, z ktorých žiadne tri neležia na jednej priamke.

pričom

$$f = f_s + f_l = f_s + 1,$$

teda

$$v = k - (f_s + 1) + 1 \qquad (3a)$$

Pre $v = 0$ dostávame $f_s = k$.

v = počet stupňov voľnosti sústavy,
k = počet zložiek,
f = počet všetkých fáz v sústave,
f_s = počet tuhých fáz,
f_l = počet kvapalných fáz.

Zliatiny, ktoré sú zložené z tuhých fáz, majú vo všeobecnom prípade charakter sústav s jedným stupňom voľnosti [3, 4].

Z týchto úvah vyplývajú dva dôsledky:

I. Súhrn tuhých fáz nachádzajúcich sa v zliatinách ľubovoľného elementárneho kryštalizačného priestoru k-zložkovej sústavy, v ktorej existuje a chemických zlúčenín taviacich sa kongruentne, má charakter *kombinácie k-tej triedy (bez opakovania) z $(k + a)$ prvkov.*

II. Ak berieme ohľad na poradie, v ktorom tuhé fázy vykryštalovali z tavenín pri ochladzovaní, elementárne kryštalizačné priestory k-zložkovej sústavy tohto typu majú charakter *variácií (bez opakovania) k-tej triedy z $(k + a)$ prvkov* — tuhých fáz existujúcich v zliatinách tejto sústavy.

Nižšie podávame dôkaz, že nie všetky teoreticky možné kombinácie a variácie tuhých fáz reálne existujú.

C. Sústavy s podvojnou chemickou zlúčeninou M, ktorá sa taví kongruentne

1. Určenie počtu štruktúrnych zložiek

a) Najprv sa budeme zaoberať sústavou AB, v ktorej existuje chemická zlúčenina $M \equiv A_xB_y = xA + yB$; táto sústava je najjednoduchším predstaviteľom sústav uvedeného typu.

V časti AM fázového diagramu sústavy AB (obr. 1) sú dve štruktúrne zložky prvého rádu, fázy A a M; v časti MB fázového diagramu sústavy AB štruktúrnymi zložkami prvého rádu sú fázy M a B. Celkove sú teda v sústave AB tri rôzne štruktúrne zložky prvého rádu, fázy A, B, M.

Počet štruktúrnych zložiek i-tého rádu k-komponentovej sústavy označíme Z_k^i; v našom prípade $k = 2$, $i = 1$; preto

$$Z_2^1 = 3$$

Tento počet sa teda rovná počtu teoreticky možných kombinácií (bez opakovania) prvej triedy z troch prvkov:

$$Z_2^1 = C_3^1$$

Prejdeme k štruktúrnym zložkám druhého rádu. Teoreticky sú možné tri kombinácie druhej triedy z prvkov A, B, M:

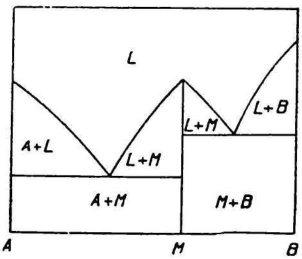
$$(A,\ B);\ (A,\ M);\ (B,\ M)$$

V sústave existujú iba dve posledné, teda

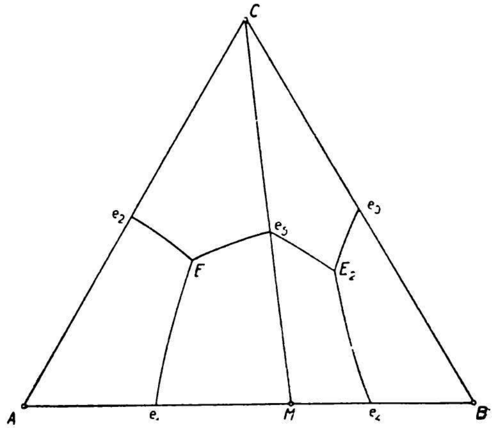
$$Z_2^2 = 2$$

b) V ternárnej sústave ABC, v ktorej existuje podvojná chemická zlúčenina $M \equiv A_xB_y$ (obr. 2), počet štruktúrnych zložiek sa rovná počtu kombinácií prvej triedy zo štyroch prvkov:

$$Z_3^1 = C_4^1 = 4 \text{ (fázy } A;\ B;\ C;\ M)$$



Obr. 1. Binárna sústava AB s chemickou zlúčeninou M, ktorá sa taví kongruentne.



Obr. 2. Ternárna sústava ABC s podvojnou chemickou zlúčeninou M taviacou sa kongruentne.

Kombinácií druhej triedy zo štyroch prvkov je spolu šesť:

$$(A,\ B);\ (A,\ C);\ (A,\ M);\ (B,\ C);\ (B,\ M);\ (C,\ M)$$

Okrem prvej všetky reálne existujú, teda

$$Z_3^2 = 5$$

Zo štyroch zložiek A, B, C, M sú teoreticky možné štyri kombinácie tretej triedy:

$$(A,\ B,\ C);\ (A,\ B,\ M);\ (A,\ C,\ M);\ (B,\ C,\ M)$$

Pretože prvé dve z nich reálne neexistujú,

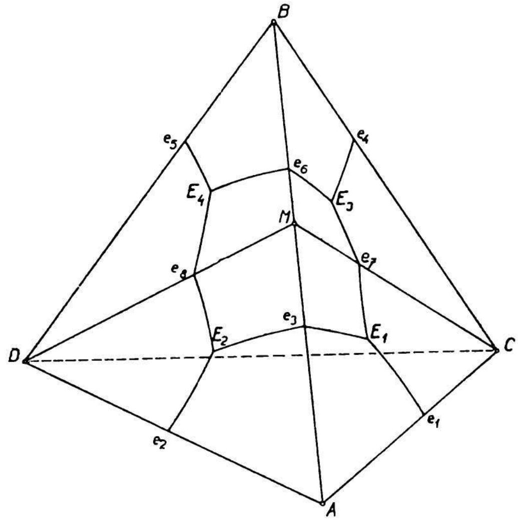
$$Z_3^3 = 2$$

c) V kvartérnej sústave $ABCD$ s podvojnou chemickou zlúčeninou $M \equiv A_xB_y$ (obr. 3) je celkove päť štruktúrnych zložiek prvého rádu; preto:

$$Z_4^1 = C_5^1 = 5$$

Kombinácií druhej triedy z piatich prvkov je desať:

(A, B); (A, C); (A, D); (A, M); (B, C); (B, D); (B, M); (C, D); (C, M); (D, M)



Obr. 3. Kvartérna sústava $ABCD$ s podvojnou chemickou zlúčeninou M, ktorá sa taví kongruentne.

Okrem prvej všetky kombinácie v sústave existujú ako dvojité eutektiká, teda

$$Z_4^2 = 9$$

Z teoreticky možných desiatich kombinácií tretej triedy z piatich prvkov reálne existuje iba sedem:

(A, C, D); (A, C, M); (A, D, M); (B, C, D); (B, C, M); (B, D, M); (C, D, M)

Preto platí:

$$Z_4^3 = 7$$

Počet teoreticky možných kombinácií štvrtej triedy z piatich prvkov je päť, reálne existujú dve:

$$(A, C, D, M) \text{ a } (B, C, D, M); \quad Z_4^4 = 2$$

Ako vidieť z uvedených príkladov, vo všetkých sústavách reálne existujú také kombinácie fáz, ktoré neobsahujú súčasne prvky A a B.

Môžeme preto formulovať elementárne pravidlo o nereálnych kombináciách, ktoré odpovedajú neexistujúcim štruktúrnym zložkám: „Ak binárna sústava AB s podvojnou zlúčeninou $M \equiv A_xB_y$ je súčiastkou nejakej zložitejšej sústavy, v tejto sústave neexistuje nijaká štruktúrna zložka, v ktorej by koexistovali tuhé fázy A a B."

Z čísel udávajúcich počet štruktúrnych zložiek prostých eutektických sústav možno zostrojiť Pascalov trojuholník. Z čísel udávajúcich počet štruktúrnych zložiek sústav s chemickou zlúčeninou taviacou sa kongruentne je možné zostrojiť trojuholník, ktorý má podobné vlastnosti ako Pascalov trojuholník. Tento trojuholník pomenujeme *charakteristickým*. Ako je známe, pre Pascalov trojuholník platí vzťah

$$C_k^i = C_{k-1}^i + C_{k-1}^{i-1} \tag{4}$$

Pre charakteristický trojuholník (tab. 1) platí obdobne:

$$Z_k^i = Z_{k-1}^i + Z_{k-1}^{i-1} \tag{5}$$

Tabuľka 1

Charakteristický trojuholník
pre sústavy s podvojnou chemickou zlúčeninou taviacou sa kongruentne

k	Rád štruktúrnych zložiek					
	I	II	III	IV	V	VI
2	3	2	—	—	—	—
3	4	5	2	—	—	—
4	5	9	7	2	—	—
5	6	14	16	9	2	—
6	7	20	30	25	11	2

Pre tento trojuholník, podobne ako pre obyčajný Pascalov trojuholník, platí, že číselná postupnosť koeficientov i-tého rádu v závislosti od k tvorí aritmetický rad tak isto i-tého rádu.

Ľubovoľný koeficient charakteristického trojuholníka (tab. 1), odpovedajúci počtu štruktúrnych zložiek i-tého rádu k-zložkovej sústavy s podvojnou chemickou zlúčeninou, ktorá sa taví kongruentne, možno vyjadriť ako súčet dvoch čísel; obidve sa rovnajú koeficientom obyčajného Pascalovho trojuholníka, pričom väčší odpovedá kombinačnému číslu i-tej triedy z k elementov, menší kombinačnému číslu $(i-1)$ triedy z $(k-1)$ elementov; preto platí:

$$Z_k^i = C_k^i + C_{k-1}^{i-1} \tag{6}$$

Úloha nájsť vzorec pre určenie počtu štruktúrnych zložiek i-tého rádu k-zložkovej sústavy s podvojnou chemickou zlúčeninou taviacou sa kongruentne je teda riešená.

Vzorec pre súčet všetkých štruktúrnych zložiek sústav uvedeného typu dostaneme sumáciou výrazu (*6*):

$$\sum_1^k Z_k^i = \sum_1^k C_k^i + \sum_1^k C_{k-1}^{i-1} \tag{7}$$

Ako je známe,

$$\sum_{1}^{k} C_k^i = 2^k - 1$$

Pre druhý člen vo výraze (7) platí:

$$\sum_{1}^{k} C_{k-1}^{i-1} = \binom{k-1}{0} + \binom{k-1}{1} + \ldots + \binom{k-1}{k-1},$$

t. j.

$$\sum_{1}^{k} C_{k-1}^{i-1} = 1 + 2^{k-1} - 1 = 2^{k-1}$$

Dosadením do pôvodného vzťahu dostaneme:

$$\sum_{1}^{k} Z_k^i = 2^k + 2^{k-1} - 1 = 3 . 2^{k-1} - 1 \tag{8}$$

Vzorec *(6)* a *(8)* možno získať aj iným spôsobom; z čísel udávajúcich počet nereálnych kombinácií tuhých fáz sústav nami rozoberaných možno tak isto zostaviť charakteristický trojuholník (tab. 2).

Tabuľka 2

Charakteristický trojuholník pre určenie počtu nereálnych štruktúrnych zložiek sústav s podvojnou chemickou zlúčeninou taviacou sa kongruentne

k	Rád štruktúrnych zložiek					
	I	II	III	IV	V	VI
2	—	1	—	—	—	—
3	—	1	2	—	—	—
4	—	1	3	3	—	—
5	—	1	4	6	4	—
6	—	1	5	10	10	5

Počet nereálnych štruktúrnych zložiek i-tého rádu k-komponentovej sústavy skúmaného typu označíme N_k^i.

Pre koeficienty charakteristického trojuholníka (tab. 2) potom platí vzťah (s výnimkou prípadu, keď $i = k$)

$$N_k^i = N_{k-1}^i + N_{k-1}^{i-1}$$

Koeficienty tohto charakteristického trojuholníka odpovedajú koeficientom obyčajného Pascalovho trojuholníka. Sú však akoby posunuté o dve jednotky v horizontálnom smere a o jednu jednotku vo vertikálnom smere; posledný koeficient v horizontálnom smere chýba. Možno teda napísať:

$$N_k^i = C_{k-1}^{i-2} \tag{9}$$

Určíme hranice hodnôt pre i; aby $i-2 \geqq 0$, musí $min\ (i) = 2$. Pre $Max\ (i) = k$ dostávame:

$$N_k^k = C_{k-1}^{k-2} = C_{k-1}^1 \tag{10}$$

Výraz *(9)* možno získať aj iným spôsobom. Ak využijeme skutočnosť, že koeficienty charakteristického trojuholníka (tab. 2) sú zrkadlove súmerné koeficientom obyčajného Pascalovho trojuholníka, dostaneme pre počet nereálnych štruktúrnych zložiek:

$$N_k^i = C_{k-1}^{k+1-i} \tag{11}$$

Totožnosť výrazov *(9)* a *(11)* možno ľahko dokázať; identicky totiž platia vzťahy:

$$C_k^i = C_k^{k-1} \quad \text{a} \quad C_{k-1}^{k+1-i} = C_{k-1}^{k-1-(i-2)}$$

alebo

$$C_{k-1}^{k+1-i} = C_{k-1}^{k-1-[k-1-(i-2)]} = C_{k-1}^{i-2}$$

Aby sme určili počet reálne existujúcich štruktúrnych zložiek, je zrejme potrebné odpočítať od teoreticky možného počtu kombinácií všetky nereálne kombinácie; teda

$$Z_k^i = C_{k+1}^i - N_k^i \tag{12}$$

Po dosadení z *(9)*:

$$Z_k^i = C_{k+1}^i - C_{k-1}^{i-2} \tag{13}$$

Predtým sme však uviedli na určenie počtu Z_k^i výraz *(6)*. Ľahko možno dokázať, že výraz *(6)* sa identicky rovná výrazu *(13)**.

Pre súčet všetkých skutočne existujúcich štruktúrnych zložiek dostaneme zo vzorca *(12)*:

$$\sum_1^k Z_k^i = \sum_1^k C_{k+1}^i - \sum_2^k N_k^i \tag{14}$$

Prvý výraz na pravej strane rovnice *(14)* sa rovná:

$$\sum_1^k C_{k+1}^i = \binom{k+1}{1} + \ldots + \binom{k+1}{k} + \binom{k+1}{k+1} - \binom{k+1}{k+1}$$

* Výraz (*13*) možno napísať:

$$Z_k^i = C_k^i + C_{k-1}^{i-1} + C_{k-1}^{i-2} - C_{k-1}^{i-2} = C_k^i + C_{k-1}^{i-1}$$

alebo

$$\sum_{1}^{k} C_{k+1}^{i} = 2^{k+1} - 2 \tag{15}$$

Ostáva určiť výraz $\sum_{2}^{k} N_k^i$:

$$\sum_{2}^{k} N_k^i = \sum_{2}^{k} C_{k-1}^{i-2} = \binom{k-1}{0} + \binom{k-1}{1} + \ldots + \binom{k-1}{k-2} + \binom{k-1}{k-1} - \binom{k-1}{k-1}$$

alebo

$$\sum_{2}^{k} N_k^i = 2^{k-1} - 1 \tag{16}$$

Dosadením do *(14)* dostaneme:

$$\sum_{1}^{k} Z_k^i = 2^{k+1} - 2 - 2^{k-1} + 1 = 3 \, . \, 2^{k-1} - 1 \tag{17}$$

v súhlase s predtým získaným výrazom *(8)*.

2. Určenie počtu elementárnych kryštalizačných priestorov

Keby všetky teoreticky možné variácie mali zmysel, počet elementárnych kryštalizačných priestorov by sa rovnal:

$$\sum_{(k)} E' = V_{k+1}^{k} = C_{k+1}^{k} \, . \, (k!) \tag{18}$$

Vyššie sme uviedli, že reálne existujú nie všetky teoreticky možné kombinácie tuhých fáz: je teda prirodzené, že reálny zmysel majú iba tie variácie, ktoré vzniknú permutovaním reálne existujúcich kombinácií fáz, teda

$$\sum_{(k)} E = Z_k^k \, . \, (k!) \tag{19}$$

Hodnotu Z_k^k určíme zo vzorca (*6*):

$$Z_k^k = C_k^k + C_{k-1}^{k-1} = \binom{k}{k} + \binom{k-1}{k-1} = 2 = \text{konšt.} \tag{20}$$

Platí teda:

$$\sum_{(k)} E = 2 \, . \, (k!) \tag{21}$$

Tento vzorec možno odvodiť aj na základe toho, že k-zložková sústava, v ktorej existuje jedna podvojná chemická zlúčenina taviaca sa kongruentne, dá sa deliacou figúrou rozdeliť na dve k-zložkové sústavy s jednoduchým eutektikom.

Súhrn

Charakterizovali sme rozdiel medzi sústavami s jednoduchým eutektikom a sústavami s chemickými zlúčeninami, ktoré sa tavia kongruentne. Zaviedli sme termín *stabilné deliace figúry*. Môžeme ich definovať ako geometrické miesta figuratívnych bodov vo fázovom diagrame k-zložkovej sústavy s chemickými zlúčeninami, taviacimi sa kongruentne, takých (vnútorných) zliatin, v ktorých je počet tuhých fáz menší než k.

Zaviedli sme pojem *charakteristický trojuholník*, ktorý môžeme zostaviť z čísel udávajúcich počet štruktúrnych zložiek rôznych rádov sústav daného typu.

Súhrn tuhých fáz, ktoré sa nachádzajú v zliatinách ľubovoľného elementárneho kryštalizačného priestoru k-zložkových sústav, v ktorých existuje a chemických zlúčenín taviacich sa kongruentne, má charakter *kombinácie k-tej triedy (bez opakovania) z $(k + a)$ prvkov*. Ak berieme ohľad na poradie, v ktorom tuhé fázy vykryštalovali z tavenín pri ochladzovaní, môžeme ľubovoľný elementárny kryštalizačný priestor k-zložkovej sústavy tohto typu charakterizovať ako určitú *variáciu (bez opakovania) k-tej triedy z $(k + a)$ prvkov* — tuhých fáz existujúcich v zliatinách tejto sústavy.

Počet štruktúrnych zložiek i-tého rádu k-zložkovej sústavy s jednou chemickou zlúčeninou, ktorá sa taví kongruentne, sa rovná

$$Z_k^i = C_k^i + C_{k-1}^{i-1}$$

Počet štruktúrnych zložiek všetkých k rádov je daný výrazom

$$\sum_{i=1}^{k} Z_k^i = 3 . 2^{k-1} - 1$$

Počet elementárnych kryštalizačných priestorov vo fázových diagramoch sústav tohto typu sa rovná

$$\sum_{(k)} E = 2 . (k!)$$

К ТЕОРИИ РАВНОВЕСНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ (II) СИСТЕМЫ С ХИМИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, ПЛАВЯЩИМИСЯ КОНГРУЭНТНО (1-Я ЧАСТЬ)

МИЛАН МАЛИНОВСКИЙ

Кафедра химической технологии неорганических веществ
Словацкого высшего технического учебного заведения в Братиславе

Выводы

Была характеризована разница между простыми эвтектическими системами и системами, в которых имеются химические соединения, плавящиеся конгруэнтно.

Введен термин »стабильные секущие фигуры«. Их можно характеризовать как геометрические места фигуративных точек таких (внутренних) сплавов в диаграммах состояния k-компонентных систем с химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно, в которых число твердых фаз меньше чем k.

Введен термин »характеристический треугольник«, который можно построить из чисел отдельных структурных составляющих различных порядков систем данного типа.

Совокупность твердых фаз, которые имеются в сплавах любого элементарного кристаллизационного пространства k-компонентной системы, в которой имеется a химических соединений, плавящихся конгруэнтно, можно характеризовать как »сочетание (без повторяющихся элементов) k-того класса из $(k + a)$ элементов«; если учесть порядок выделения твердых фаз из жидкого расплава при охлаждении, то тогда можем характеризовать любое элементарное кристаллизационное пространство k-компонентной системы данного типа как определенное »размещение (без повторяющихся элементов) k-того класса из $(k + a)$ элементов« — твердых фаз, существующих в сплавах данной системы.

Число структурных составляющих i-того порядка k-компонентной системы с одним химическим соединением, которое плавится конгруэнтно, дано соотношением

$$Z_k^i = C_k^i + C_{k-1}^{i-1}$$

Суммарное число структурных составляющих всех k порядков равно

$$\sum_{i=1}^{k} Z_k^i = 3 \, . \, 2^{k-1} - 1$$

Число элементарных кристаллизационных пространств диаграмм состояния систем данного типа равно

$$\sum_{(k)} E = 2 \, . \, (k!)$$

Поступило в редакцию 25. 1. 1957 г.

ZUR THEORIE DER GLEICHGEWICHTSPHASENDIAGRAMME VON KONDENSIERTEN VIELSTOFFSYSTEMEN (II) SYSTEME MIT CHEMISCHEN VERBINDUNGEN, WELCHE KONGRUENT SCHMELZEN (1. TEIL)

MILAN MALINOVSKÝ

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Der Autor charakterisierte den Unterschied zwischen Systemen mit einem einfachen Eutektikum und Systemen mit chemischen Verbindungen, welche kongruent schmelzen. Es wurde der Terminus *stabile Teilungsfiguren* eingeführt. Man kann diese Figuren definieren als geometrische Orte figurativer Punkte solcher (inneren) Legierungen im Phasendiagramm eines k-bestandteiligen Systems des gegebenen Typs, in denen die Anzahl der festen Phasen kleiner als k ist.

Es wurde der Begriff *charakteristisches Dreieck* eingeführt, das man aus Zahlen zusammenstellen kann, welche die Anzahl der Strukturbestandteile verschiedener Ordnungen von Systemen des gegebenen Typs angeben.

Die Summe der festen Phasen, welche sich in Legierungen eines beliebigen elementaren Kristallisationsraums k-bestandteiliger Systeme befinden, in welchen a chemische Ver-

bindungen existieren, die kongruent schmelzen, besitzt den Charakter einer *Kombination der k-ten Klasse (ohne Wiederholung) aus (k + a) Elementen*; zieht man die Reihenfolge in Berücksichtigung, in welcher die festen Phasen aus den Schmelzen beim Abkühlen auskristallisieren, kann man einen beliebigen elementaren Kristallisationsraum eines k-bestandteiligen Systems dieses Typs charakterisieren als eine bestimmte *Variation (ohne Wiederholung) der k-ten Klasse aus (k + a) Elementen* — der festen Phasen, die in den Legierungen dieses Systems existieren.

Die Anzahl der Strukturbestandteile der i-ten Ordnung eines k-bestandteiligen Systems mit einer chemischen Verbindung, die kongruent schmilzt, ist gleich

$$Z_k^i = C_k^i + C_{k-1}^{i-1}$$

Die Anzahl der Strukturbestandteile aller k-Ordnungen ist durch den Ausdruck gegeben

$$\sum_{i=1}^{k} Z_k^i = 3.2^{k-1} - 1$$

Die Anzahl der elementaren Kristallisationsräume in den Phasendiagrammen von Systemen dieses Typs ist gleich

$$\underset{(k)}{\Sigma E} = 2.(k!)$$

In die Redaktion eingelangt den 25. 1. 1957

LITERATÚRA

1. Anosov V. J., Pogodin S. A., *Osnovnyje načala fiziko-chimičeskogo analiza*, Moskva—Leningrad 1947. — 2. Kurnakov N. S., *Vvedenije v fiziko-chimičeskij analiz*, Moskva—Leningrad 1940. — 3. Malinovský M., *Issledovanije plavkosti sistemy kriolit-ftoristyj aľuminij-glinozem-ftoristyj kaľcij*. Dizertačná práca, kapitola V, §§ 6—7, Leningradský polytechnický inštitút, 1955. — 4. Malinovský M., *K teórii rovnovážnych mnohozložkových kondenzovaných sústav (I)*, Chem. zvesti *12*, 3 (1958).

Došlo do redakcie 25. 1. 1957