

K TEÓRII ROVNOVÁŽNYCH MNOHOZLOŽKOVÝCH KONDENZOVANÝCH
SÚSTAV (I)
SÚSTAVY S JEDNODUCHÝM EUTEKTIKOM

MILAN MALINOVSKÝ

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Úvod

Pri znázorňovaní rovnovážnych fázových diagramov zložitých kondenzovaných heterogénnych sústav sa vo všeobecnosti používajú rozličné geometrické obrazce. So zavedením tohto spôsobu zobrazovania prevzala termodynamika rad matematických zákonitostí, ktoré stratili svoj pôvodný, rýdzo formálny zmysel a získali novú konkrétnu fyzikálnu náplň. Napríklad v termodynamike heterogénnych kondenzovaných sústav dostali nový obsah niektoré poznatky z kombinatoriky; kombinačné čísla a Pascalov trojuholník sa často používajú v teoretických prácach pri charakteristike zložitejších sústav [2—4, 6, 7].

V tejto práci sa využívajú niektoré ďalšie zákonitosti kombinatoriky na riešenie úloh, ktoré spadajú do teórie rovnovážnych viaczožkových sústav.

Predmetom našich úvah budú predovšetkým sústavy s jednoduchým eutektikom.

*A. Použité pojmy a termíny*1. Znázorňovanie fázových diagramov
kondenzovaných sústav

V kondenzovaných k -zložkových sústavách sú premennými veličinami teplota, tlak a $(k-1)$ koncentrácií. Vplyvom magnetických a elektrických polí atď. na rovnováhu v sústavách sa nezaobráame. Preto na zobrazovanie fázového diagramu k -zložkovej sústavy treba $(k+1)$ osí. Aby sme uľahčili zobrazovanie fázových diagramov daných sústav, zavádzame toto zjednodušenie:

a) Viaczložkové kondenzované sústavy budeme skúmať pri konštantnom tlaku, ktorý v danom intervale teplôt prevyšuje tlak nasýtených pár ľubovoľnej zložky alebo zmesi zložiek (komponentov) danej sústavy.

b) Rovnovážne fázové diagramy (ďalej len fázové diagramy) budeme pre-

mietat v smere súradnicovej osi, vyhradenej pre teplotu, na ich koncentračný polyéder.

V dôsledku týchto zjednodušení bude k -zložková sústava znázornená $(k - 1)$ -rozmerným fázovým diagramom.

2. Vnútorne a vonkajšie taveniny a zliatiny

Tuhú látku, ktorá vznikla ochladením kvapalnej *taveniny*, t. j. roztopenej zmesi kovov alebo iných látok (napr. kyslíčnikov, solí), pomenujeme *zliatinou*. Tavenina alebo zliatina môžu k danej k -zložkovej sústave patriť prirodzene iba vtedy, keď koncentrácie všetkých k zložiek v tavenine (alebo zliatine) sú odlišné od nuly (presnejšie povedané, ak majú kladnú hodnotu). Ako je známe, $(k - 1)$ -rozmerný koncentračný polyéder k -zložkovej sústavy je ohraničený v priestore $(k - 2)$ -rozmernými polyédrami, ktorých je spolu k . Každý z nich ďalej ohraničujú $(k - 3)$ -rozmerné polyédry atď. Ľubovoľný z týchto ohraničujúcich útvarov odpovedá určitej sústave. Avšak taveniny a zliatiny týchto „ohraničujúcich“ sústav vlastne nepatria k pôvodnej k -zložkovej sústave, pretože koncentrácia najmenej jednej z k zložiek sa v nich rovná nule a teda nespĺňa uvedenú podmienku. Aby sme sa vyhli tomuto paradoxu, zavedieme termín „*vnútorné*“ a „*vonkajšie*“ *taveniny* a *zliatiny* k -zložkovej sústavy. Pri prvých je počet zložiek rovný k (koncentrácie všetkých zložiek majú kladnú hodnotu), pri druhých sa počet zložiek môže meniť v intervale od jednej do $(k - 1)$ včítane (teda koncentrácia najmenej jednej zložky má nulovú hodnotu). Ak budeme v našich úvahách hovoriť o taveninách a zliatinách, budeme mať na mysli, pokiaľ výslovne nezdôrazníme opak, len vnútorné taveniny a vnútorné zliatiny. O týchto potom platí, že chemické zloženie všetkých tavenín (prirodzene i zliatin) k -zložkovej sústavy je kvalitatívne rovnaké; taveniny (i zliatiny) sa navzájom líšia iba kvantitatívne, t. j. skladajú sa z rôznych relatívnych množstiev rovnakých zložiek. Fázové zloženie všetkých zliatin k -zložkovej sústavy je kvalitatívne rovnaké; relatívne množstvá jednotlivých tuhých fáz v zliatinách sú rôzne.

3. Štruktúrna zložka

Štruktúrne zložky (elementy) sú jednotlivé časti zliatiny s určitou charakteristickou štruktúrou, ktoré pod mikroskopom majú rovnaké zloženie a rovnaký typický vzhľad [8]. K vlastnostiam štruktúrnych zložiek patrí fyzikálna a chemická homogénnosť a existencia hraničných plôch oddelujúcich navzájom jednotlivé štruktúrne zložky.

Rádom štruktúrnej zložky budeme nazývať počet tuhých fáz, z ktorých sa zložka skladá. Zliatiny k -zložkovej sústavy bezpodmienečne obsahujú štruktúrnu zložku k -teho rádu; okrem toho môžu obsahovať niektoré alebo aj

všetky štruktúrne zložky prvého až $(k - 1)$ -ého rádu. Objektom našich úvah budú zliatiny, ktoré obsahujú štruktúrne zložky všetkých k rádo.

Jednotlivé štruktúrne zložky zliatin k -zložkovej sústavy sa líšia jednak svojím rádom, jednak charakterom tuhých fáz, z ktorých sa skladajú.

Štruktúrne zložky jedného a toho istého rádu — s výnimkou zložiek k -teho rádu — líšia sa charakterom fáz. Totožné štruktúrne zložky sa zhodujú v ráde i v charaktere fáz. Pre počet tuhých fáz f_s v štruktúrnej zložke k -zložkovej sústavy platí:

$$1 \leq f_s \leq k \quad (1)$$

Štruktúrne zložky majú vlastnosti istej skupiny prvkov, vytvorenej z určitého základného počtu prvkov; v skupinách je dôležitá iba sama existencia prvkov: pojem „poradie prvkov“ nemá v nich zmysel. Každý prvok sa v štruktúrnej zložke vyskytuje iba raz. Tieto skupiny sú z algebraického hľadiska *kombinácie bez opakovania*. Úlohu prvkov v kombinácii majú tuhé fázy, z ktorých sa skladá štruktúrna zložka. Základný počet prvkov sa rovná maximálnemu počtu tuhých fáz, ktoré môžu koexistovať v danej štruktúrnej zložke, t. j. podľa (1) sa rovná k . Trieda kombinácie sa rovná rádu štruktúrnej zložky, t. j. počtu tuhých fáz, z ktorých sa skladá daná štruktúrna zložka.

4. Charakteristické figúry

Počet štruktúrnych zložiek v jednotlivých zliatinách k -zložkovej sústavy sa môže meniť v intervale od jednej do k . Množinu zliatin, obsahujúcich štruktúrne zložky od jednej do $(k - 1)$ včítane, nazveme „charakteristická množina“. Geometrické miesta figuratívnych bodov týchto zliatin vo fázovom diagrame danej sústavy pomenujeme *charakteristické figúry* [5]. Charakteristické figúry r -tého rádu sú geometrické miesta figuratívnych bodov zliatin k -zložkovej sústavy, ktoré obsahujú r rozličných štruktúrnych zložiek, teda:

$$1 \leq r \leq k - 1$$

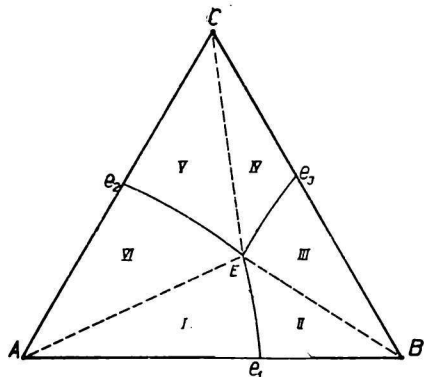
V binárnej sústave existuje jedna charakteristická figúra prvého rádu — dvojitý eutektický bod. V ternárnej sústave je jedna charakteristická figúra prvého rádu — trojitý eutektický bod E — a šesť charakteristických figúr druhého rádu — priamky AE , BE , CE a krivky e_1E , e_2E a e_3E (obr. 1).

Možno ľahko dokázať, že existencia tých alebo iných štruktúrnych zložiek rádu prvého, druhého . . . , $(k - 1)$ -ého v zliatine je určená priebehom kryštalizácie taveniny pri ochladzovaní, t. j. trajektóriou figuratívneho bodu kvapalnej fázy, koexistujúcej s vylúčenými tuhými fázami, vo fázovom diagrame pri tuhnutí. Táto trajektória je funkciou polohy figuratívneho bodu taveniny vzhľadom na patričné charakteristické figúry fázového diagramu.

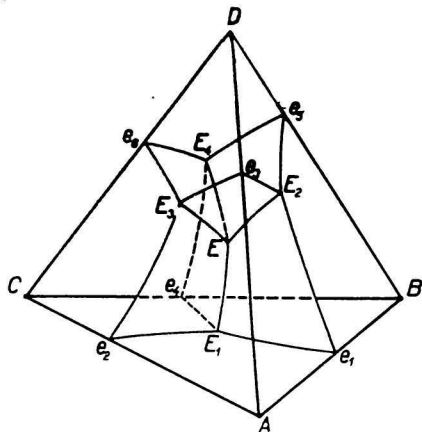
Pri taveninách ternárnej sústavy s jednoduchým eutektikom (obr. 1) je charakter štruktúrnych zložiek prvého rádu jednoznačne určený vzájomnou polohou figuratívneho

bodu taveniny a monovariantných kriviek e_1E , e_2E a e_3E . Napríklad všetky zliatiny, ktorých figuratívne body sú v časti Ae_1Ee_2 koncentračného trojuholníka ABC , obsahujú fázu A ako štruktúrnú zložku prvého rádu.

Charakter štruktúrnej zložky druhého rádu je jednoznačne určený vzájomnou polohou figuratívnych bodov daných tavenín a priamok AE , BE , CE . Napríklad vo všetkých zliatinách, ktorých figuratívne body sú v trojuholníku BCE , štruktúrna zložka druhého rádu je dvojité eutektikum* $B + C$, pričom je úplne ľahostajná poloha daných figuratívnych bodov voči monovariantnej krivke e_3E .



Obr. 1. Koncentračný trojuholník prostej trojitej eutektickej sústavy ABC s vyznačením jednotlivých elementárnych kryštalizačných oblastí.



Obr. 2. Koncentračný tetraéder prostej kvartérnej eutektickej sústavy $ABCD$.

Podobná zákonitosť existuje pri taveninách a zliatinách kvartérnej sústavy s jednoduchým eutektikom (obr. 2).

Charakter štruktúrnej zložky prvého rádu určujú bivalentné plochy — charakteristické figúry $e_1E_1EE_2$, $e_2E_1EE_3$, $e_3E_2EE_3$, $e_4E_1EE_4$, $e_5E_2EE_4$, $e_6E_3EE_4$; štruktúrne zložky druhého rádu sa určujú vzájomnou polohou figuratívnych bodov tavenín a charakteristických figúr AE_1E , AE_2E , AE_3E , BE_1E , BE_2E , BE_4E , CE_1E , ..., DE_4E . Napokon štruktúrne zložky tretieho rádu sú určené charakteristickými figúrami ABE , ACE , ADE , BCE , BDE , CDE .

V $(k-1)$ -rozmernom fázovom diagrame k -zložkovej sústavy sú charakteristické figúry r -tého rádu znázornené $(r-1)$ -rozmernými geometrickými obrazcami.

5. Elementárne kryštalizačné priestory

Charakteristické figúry rozdeľujú fázový diagram viaczložkovej sústavy na určitý počet častí, ktoré pomenujeme *elementárne kryštalizačné priestory***. Vyznačujú sa týmito vlastnosťami:

*Tento termín je všeobecne rozšírený, hoci prísne vzaté, zmes fáz $B + C$, vylučujúca sa v danom prípade z kvapalnej fázy, nie je dvojité eutektikum (pozri napr. [1]).

**Pri binárnych a ternárnych sústavách budeme používať aj termín *elementárne kryštalizačné oblasti*.

I. všetky taveniny, ktorých figuratívne body ležia vnútri daného elementárneho kryštalizačného priestoru, vykazujú pri ochladzovaní ten istý priebeh kryštalizácie a to isté poradie vo vylúčených tuhých fázach;

II. všetky zliatiny, ktorých figuratívne body ležia vnútri daného elementárneho kryštalizačného priestoru, obsahujú jedny a tie isté štruktúrne zložky (aj keď v rôznom relatívnom množstve).

Vlastnosť II je dôsledkom vlastnosti I. Obrátené tvrdenie — ako neskôr dokážeme — vo všeobecnosti neplatí.

Geometrický rozmer daného elementárneho kryštalizačného priestoru sa zhoduje s rozmerom príslušného fázového diagramu [5].

Napríklad fázový diagram ternárnej sústavy (obr. 1) je charakteristickými figúrami rozdelený na šesť oblastí, ktorých príslušné zliatiny sa líšia svojimi štruktúrnymi zložkami prvého a druhého rádu (tab. 1).

Tabuľka 1

Elementárne kryštalizačné oblasti fázového diagramu prostej eutektickej sústavy ABC

Číslo oblasti	Rád štruktúrnych zložiek		
	I	II	III
I	A	$A + B$	$A + B + C$
II	B	$A + B$	$A + B + C$
III	B	$B + C$	$A + B + C$
IV	C	$B + C$	$A + B + C$
V	C	$A + C$	$A + B + C$
VI	A	$A + C$	$A + B + C$

Súhrn štruktúrnych zložiek prvého až $(k - 1)$ -ého rádu jednoznačne charakterizuje ľubovoľný elementárny kryštalizačný priestor danej k -zložkovej sústavy; preto môže slúžiť ako rozlišovacie kritérium pre jednotlivé elementárne kryštalizačné priestory, ktoré teda majú povahu určitej skupiny štruktúrnych zložiek. Účelnejšie však je charakterizovať pojem elementárny kryštalizačný priestor nie ako skupinu štruktúrnych zložiek, ale ako určitú skupinu tuhých fáz. Vo všetkých zliatinách k -zložkovej sústavy existuje prirodzene všetkých k tuhých fáz (v podobe rozličných štruktúrnych zložiek). Treba však brať do úvahy nielen samu existenciu týchto fáz v zliatine, ale aj *poradie ich vylučovania z taveniny*.

Napríklad zo všetkých tavenín, ktorých figuratívne body patria do časti BEE_3 koncentračného trojuholníka ABC (obr. 1), ako štruktúrna zložka prvého rádu kryštaluje fáza B ; ďalšou fázou, ktorá sa vylučuje z taveniny pri chladnutí, je fáza C , ktorá je sú-

čiasťou štruktúrnej zložky druhého rádu, dvojitého eutektika $B + C$. Napokon sa vylučuje fáza A ako časť trojitého eutektika (t. j. štruktúrnej zložky tretieho rádu) $A + B + C$. Preto poradie vylučovania tuhých fáz z týchto tavenín je B, C, A .

Poradie kryštalizácie tuhých fáz z tavenín jednotlivých elementárnych kryštalizačných oblastí sústavy ABC je v tab. 2.

Tabuľka 2

Poradie vylučovania tuhých fáz v jednotlivých elementárnych kryštalizačných oblastiach fázového diagramu prostej eutektickej sústavy ABC

Číslo oblasti	Poradie vylučovania tuhých fáz		
	1	2	3
I	A	B	C
II	B	A	C
III	B	C	A
IV	C	B	A
V	C	A	B
VI	A	C	B

Ak poznáme všetky štruktúrne zložky zliatin, ktorých figuratívne body sú v určitom elementárnom kryštalizačnom priestore, možno jednoznačne stanoviť poradie vylučovania tuhých fáz pri kryštalizácii.

Napríklad zliatiny určitého elementárneho kryštalizačného priestoru päťzložkovej sústavy $ABCDE$ obsahujú kryštály D a tieto eutektiká: binárne $B + D$, ternárne $A + B + D$, kvartérne $A + B + C + D$ a kvintérne $A + B + C + D + E$; ak štruktúrne zložky napíšeme tak, aby rovnaké fázy prišli do rovnakého stĺpca, poradie fáz v kvintérnom eutektiku (t. j. v štruktúrnej zložke piateho rádu) bude hľadaným poradím (tab. 3).

Tabuľka 3

Schéma pre určenie poradia, v akom kryštalujú tuhé fázy z tavenín prostej eutektickej kvintérnej sústavy $ABCDE$

Rád štruktúrnych zložiek	Poradie kryštalizácie fáz
I	D
II	$D + B$
III	$D + B + A$
IV	$D + B + A + C$
V	$D + B + A + C + E$

Ak naopak poznáme poradie vylučovania tuhých fáz pri kryštalizácii tavenín určitého elementárneho kryštalizačného priestoru, možno podobným spôsobom jednoznačne určiť všetky štruktúrne zložky, ktoré sa budú v zliatine vyskytovať.

Dokázali sme, že štruktúrne zložky majú charakter kombinácie bez opakovania, pričom počet prvkov, t. j. tuhých fáz sa mení v rozmedzí od jednej do k ; pojem „poradie prvkov“ v štruktúrnej zložke nemá zmysel.

Jednotlivé elementárne kryštalizačné priestory pozostávajú naopak z určitého, pre danú sústavu konštantného počtu tuhých fáz. Líšia sa však poradím ich vykryštalovania z tavenín. Preto ľubovoľný elementárny kryštalizačný priestor k -zložkovej sústavy môže byť jednoznačne charakterizovaný ako určitá *permutácia (bez opakovania)* z k tuhých fáz.

B. Určenie počtu štruktúrnych zložiek a elementárnych kryštalizačných priestorov mnohozložkových prostých eutektických sústav

1. Určenie počtu štruktúrnych zložiek jednotlivých rádo v

Ako je uvedené v odseku A-3, štruktúrne zložky majú vlastnosti kombinácie (bez opakovania) i -tej triedy z k prvkov, pričom i je rád štruktúrnej zložky, k je počet komponentov danej sústavy. Preto počet Z_k^i štruktúrnych zložiek i -tého rádu k -zložkovej sústavy je daný výrazom

$$Z_k^i = \frac{k(k-1)\dots(k-i+1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots i} = \binom{k}{i} = C_k^i, \quad (2)$$

pričom

C_k^i = kombinácia (bez opakovania) i -tej triedy z k elementov.

2. Určenie počtu všetkých štruktúrnych zložiek v sústave

a) Počet všetkých štruktúrnych zložiek najjednoduchšie stanovíme tak, že určíme súčet výrazov (2), v ktorých i má postupne všetky hodnoty od jednej do k včítane:

$$\sum_{i=1}^{i=k} Z_k^i = \sum_{i=1}^k C_k^i = 2^k - 1 \quad (3)$$

b) K tomu istému výsledku možno prísť nezávisle od danej charakteristiky pojmu „štruktúrna zložka“ ako skupiny fáz; v časti fázového diagramu, ktorá odpovedá primárnej kryštalizácii ľubovoľnej fázy danej sústavy, určíme počet všetkých štruktúrnych zložiek. Potom v susednej časti diagramu, odpovedajúcej primárnej kryštalizácii inej fázy sústavy, určíme počet štruktúrnych zložiek, ktoré neexistujú v prvej časti. Tak pokračujeme až do vyčerpania všetkých tuhých fáz sústavy.

Napríklad v časti kvartérnej sústavy $ABCD$, ktorá odpovedá primárnej kryštalizácii fázy A , existujú tieto štruktúrne zložky:

fáza A ,

binárne eutektikum $A + B$, $A + C$, $A + D$.

ternárne eutektikum $A + B + C$, $A + B + D$, $A + C + D$.

kvartérne eutektikum $A + B + C + D$.

V časti sústavy odpovedajúcej primárnej kryštalizácii fázy B k nim pristupujú:

fáza B ,

binárne eutektikum $B + C$ a $B + D$,

ternárne eutektikum $B + C + D$.

V časti sústavy, v ktorej sa primárne vylučuje fáza C , existujú tieto nové štruktúrne zložky: fáza C a binárne eutektikum $C + D$. Napokon v časti sústavy odpovedajúcej primárnej kryštalizácii fázy D nájdeme jedinú novú štruktúrnú zložku — fázu D .

Preto úhrnný počet všetkých štruktúrnych zložiek je:

$$\sum_1^4 Z_4^i = 8 + 4 + 2 + 1 = 2^0 + 2^1 + 2^2 + 2^3 = 15$$

V prípade binárnej a ternárnej sústavy dostávame analogicky:

$$\sum_1^2 Z_2^i = 2^0 + 2^1 = 3 \quad \sum_1^3 Z_3^i = 2^0 + 2^1 + 2^2 = 7$$

Úhrnný počet všetkých štruktúrnych zložiek k -komponentovej sústavy je teda rovný súčtu geometrického radu, v ktorom počet členov je k . prvý člen $a_1 = 2^0 = 1$, k -ty člen $a_k = 2^{k-1}$ a kvocient $q = 2$; preto

$$\sum_1^k Z_k^i = 1 + 2 + 2^2 + \dots + 2^{k-1} = 2^k - 1 \quad (3a)$$

Tabuľka 4

Pascalov trojuholník zostavený z čísel, ktoré udávajú počet rozličných štruktúrnych zložiek v jednotlivých oblastiach primárnej kryštalizácie fázového diagramu prostej eutektickej kvartérnej sústavy $ABCD$

Oblasť primárnej kryštalizácie fázy	Rád štruktúrnych zložiek			
	I	II	III	IV
A	1	3	3	1
B	1	2	1	—
C	1	1	—	—
D	1	—	—	—
Spolu	4	6	4	1

c) Z počtu štruktúrnych zložiek jednotlivých častí fázového diagramu, odpovedajúcich oblastiam primárnej kryštalizácie jednotlivých tuhých fáz sústavy a usporiadaných s ohľadom na ich rád, možno zostaviť známy Pascalov trojuholník (tab. 4).

Súčet všetkých štruktúrnych zložiek i -tého rádu k -komponentovej sústavy, ktorý podľa vzorca (2) sa rovná kombinačnému číslu C_k^i , možno podľa tab. 4 určiť aj ako súčet prvých $k - (i - 1)$ členov vyššieho aritmetického radu $(i - 1)$ rádu. Preto možno písať:

$$C_k^i = C_{i-1}^{i-1} + C_i^{i-1} + C_{i+1}^{i-1} + \dots + C_{k-1}^{i-1} = \sum_{m=i-1}^{m=k-1} C_m^{i-1} \quad (4)$$

Analogicky:

$$Z_k^i = Z_{i-1}^{i-1} + Z_i^{i-1} + Z_{i+1}^{i-1} + \dots + Z_{k-1}^{i-1} = \sum_{m=i-1}^{m=k-1} Z_m^{i-1} \quad (4a)$$

3. Určenie počtu elementárnych kryštalizačných priestorov

a) Pri pomerne jednoduchých sústavách ide o úlohu celkom elementárnu: napríklad pri kvartérnej sústave využijeme skutočnosť, že charakteristické plochy delí koncentračný tetraéder sústavy na štyri objemy zhodné svojimi vlastnosťami, a určíme počet elementárnych kryštalizačných priestorov v jednom z nich.

Napríklad objem primárnej kryštalizácie fázy A sa plochami AE_1 , AE_2 a AE_3 delí na tri časti, ktoré sa zhodujú v štruktúrnej zložke prvého rádu, ale líšia sa v štruktúrnej zložke druhého rádu. Každá z týchto troch častí sa trojuholníkmi ABE , ACE a ADE delí ďalej na dva objemy; všetky zliatiny, ktorých figuratívne body patria k niektorému z týchto objemov, majú rovnaké štruktúrne zložky; tieto objemy sú teda elementárne kryštalizačné priestory, ktorých je v objeme primárnej kryštalizácie fázy A dovedna $3 \cdot 2 = 6$; preto v celom tetraédri je $4 \cdot 6 = 24$ elementárnych kryštalizačných priestorov.

b) Iný spôsob určenia počtu elementárnych kryštalizačných priestorov v sústave spočíva na využití týchto dvoch zákonitostí:

I. Všetky štruktúrne zložky i -tého rádu ($1 \leq i \leq k$), ktoré existujú v zliatinách jedného a toho istého kryštalizačného priestoru, majú charakter kombinácie i -tej triedy z k elementov.

II. Reálne existujúca štruktúrna zložka $(i + 1)$ -ého rádu obsahuje všetky tuhé fázy prítomné v štruktúrnych zložkách prvého, druhého, ..., i -tého rádu toho istého elementárneho kryštalizačného priestoru k -zložkovej sústavy ($1 \leq i \leq k - 1$).

Napríklad v prostej eutektickej sústave ABC existuje dovedna sedem rozličných štruktúrnych zložiek:

tri prvého rádu: A , B , C ;

tri druhého rádu: $A + B$, $A + C$, $B + C$;

jedna tretieho rádu: $A + B + C$.

Počet elementárnych kryštalizačných priestorov sa rovná počtu kombinácií, ktoré môžu navzájom vytvoriť štruktúrne zložky prvého a druhého rádu. Každý rád je zastúpený jednou štruktúrnou zložkou. Kombinácia, obsahujúca obidve štruktúrne zložky jedného a toho istého rádu, ako aj kombinácia, v ktorej štruktúrna zložka druhého rádu neobsahuje fázu, ktorá v tej istej kombinácii figuruje ako štruktúrna zložka prvého rádu, nemajú zmysel.

Kombinácií, ktoré vyhovujú týmto podmienkam, je šesť: $(A, A + B)$; $(A, A + C)$; $(B, A + B)$; $(B, B + C)$; $(C, A + C)$; $(C, B + C)$; preto počet elementárnych kryštalizačných priestorov je:

$$\sum_{(3)} E = 6$$

V prostej eutektickej kvartérnej sústave $ABCD$ existujú tieto štruktúrne zložky:

1. rádu: A, B, C, D ;
2. rádu: $A + B, A + C, A + D, B + C, B + D, C + D$;
3. rádu: $A + B + C, A + B + D, A + C + D, B + C + D$;
4. rádu: $A + B + C + D$.

Kvôli stručnosti určíme reálne kombinácie štruktúrnych zložiek, ktoré obsahujú ako štruktúrnou zložku 1. rádu fázu A .

A	A	A	A
$A + B$	$A + B$	$A + C$	$A + C$
$A + B + C$	$A + B + D$	$A + C + B$	$A + C + D$
A	A		
$A + D$	$A + D$		
$A + D + B$	$A + D + C$		

Analogické kombinácie možno vytvoriť z elementov obsahujúcich ako štruktúrnou zložku 1. rádu fázy B, C, D . Je teda:

$$\sum_{(4)} E = 6 \cdot 4 = 24$$

c) Aby sme našli všeobecné riešenie, t. j. závislosť

$$\sum_{(k)} E = F(k),$$

formulujeme úlohu takto:

dané sú štruktúrne zložky:

$$a_1^1, a_1^2, a_1^3, \dots, a_1^{p_1=k}$$

$$a_2^1, a_2^2, a_2^3, \dots, a_2^{p_2}$$

.....

$$a_{k-1}^1, a_{k-1}^2, a_{k-1}^3, \dots, a_{k-1}^{p_{k-1}}$$

(Horný index označuje poradové číslo jednotlivých štruktúrnych zložiek, dolný index ich rád.)

Máme nájsť počet kombinácií obsahujúcich $(k - 1)$ prvkov, t. j. $(k - 1)$ rozličných štruktúrnych zložiek, aby v každej kombinácii bol zastúpený práve

jeden prvok z každého rádu. Pritom štruktúrna zložka $(k - 1)$ rádu musí obsahovať štruktúrnú zložku prvého, druhého, . . . , $(k - 2)$ -ého rádu.

Všeobecné riešenie úlohy dáva výraz

$$\sum_{(k)} E = \sum a_1 \cdot \sum a_2 \cdot \sum a_3 \dots \sum a_{k-1} = \prod_{i=1}^{k-1} \sum a_i \quad (5)$$

Aby sme úlohu riešili konkrétne, treba určiť hodnotu každého súčtu $\sum a_i$. Nech ide o prostú eutektickú k -komponentovú sústavu $ABC \dots Z$. Určíme počet všetkých kombinácií vyhovujúcich našim podmienkam, v ktorých štruktúrnou zložkou prvého rádu je fáza R .

Súčet všetkých kombinácií druhej triedy (t. j. typu R, X) je:

$$\sum a_2 = \binom{k-1}{1} = k - 1$$

Podobne pre kombináciu tretej triedy R, X, Y platí:

$$\sum a_3 = \left(\binom{k-1}{1} - 1 \right) = \binom{k-2}{1} = k - 2$$

Všeobecne pre kombináciu i -tej triedy je:

$$\sum a_i = \left(\binom{k-i}{1} + 1 \right) = k - i + 1, \quad (6)$$

pričom pre i platí:

$$2 \leq i \leq k - 1$$

Hodnotu $\sum a_2$ sme určili vyššie. Ostáva určiť hodnotu $\sum a_i$, ak $i = k - 1$:

$$\sum a_{k-1} = k - (k - 1) + 1 = 2$$

Preto súčet všetkých reálnych kombinácií $\sum(R)$, v ktorých štruktúrnou zložkou 1. rádu je fáza R , je:

$$\sum(R) = \prod_{i=2}^{k-1} \sum a_i = (k - 1) \cdot (k - 2) \dots 3 \cdot 2 \quad (7)$$

Pretože v skúmanej sústave je dovedna k štruktúrnych zložiek prvého rádu, úhrnný počet všetkých hľadaných kombinácií je:

$$\sum_{(k)} E = k \cdot \sum(R) = k \cdot \prod_{i=2}^{k-1} \sum a_i$$

alebo

$$\sum_{(k)} E = k \cdot \{ (k - 1) \cdot (k - 2) \dots 3 \cdot 2 \} = k! = P_k \quad (8)$$

Pritom P_k je počet permutácií z k prvkov.

d) Ten istý výsledok možno oveľa jednoduchšie získať tak, že vyjadríme v analytickej forme charakteristiku elementárnych kryštalizačných priestorov, ako sme uviedli v odseku A-5. Ak totiž ľubovoľnej permutácii z k tuhých fáz odpovedá jeden a len jeden elementárny kryštalizačný priestor a naopak, musí sa počet týchto kryštalizačných priestorov rovnať počtu permutácií z k prvkov, teda:

$$\sum_{(k)} E = k! = P_k \quad (8a)$$

Počet elementárnych kryštalizačných priestorov so vzrastom počtu komponentov sústavy rastie značne rýchlejšie než počet štruktúrnych zložiek (tab. 5).

Tabuľka 5

Počet štruktúrnych zložiek a elementárnych kryštalizačných priestorov prostých eutektických sústav

k	$\sum_{i=1}^k Z_k^i$	$\sum_{(k)} E$
2	3	2
3	7	6
4	15	24
5	31	120

Súhrn

Dokázalo sa, že štruktúrne zložky možno definovať ako určité kombinácie z tuhých fáz, ktoré sa vyskytujú v danej sústave.

Zaviedol sa termín *charakteristické figúry*. Sú to geometrické miesta figuratívnych bodov zliatin vo fázovom diagrame, ktoré obsahujú od jednej do $(k - 1)$ včítane štruktúrnych zložiek.

Zaviedol sa termín *elementárny kryštalizačný priestor*. V prípade $(k - 1)$ -rozmerného fázového diagramu k -zložkovej kondenzovanej rovnovážnej sústavy ide o $(k - 1)$ -rozmerný priestor; všetky vnútorné taveniny tohto priestoru vykazujú pri ochladzovaní ten istý priebeh kryštalizácie a to isté poradie vylúčených tuhých fáz, v dôsledku čoho všetky vnútorné zliatiny pozostávajú z jedných a tých istých štruktúrnych zložiek.

Dokázalo sa, že elementárny kryštalizačný priestor možno definovať ako *kombináciu (bez opakovania)* $(k - 1)$ -tej triedy z určitých štruktúrnych zložiek vyskytujúcich sa v danej sústave, alebo jednoduchšie ako *permutáciu (bez opakovania)* z k -tuhých fáz existujúcich v zliatinách danej sústavy.

Uvedené algebraické definície možno použiť na jednoduché určenie počtu štruktúrnych zložiek rozličných rádo*v* i elementárnych kryštalizačných priestorov vo fázových diagramoch rovnovážnych k -zložkových kondenzovaných sústav.

К ТЕОРИИ РАВНОВЕСНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ (I) ПРОСТЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

МИЛАН МАЛИНОВСКИЙ

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

Выводы

Показано, что структурные составляющие можно характеризовать как определенные сочетания из твердых фаз, которые существуют в данной системе.

Введен термин «характеристическая фигура». Это геометрическое место фигуративных точек таких сплавов в диаграммах состояния k -компонентной системы, которые содержат от единицы до $(k-1)$ структурных составляющих.

Введен термин «элементарное кристаллизационное пространство». В случае $(k-1)$ -мерной диаграммы состояния k -компонентной конденсированной системы, это $(k-1)$ -мерное пространство, все сплавы которого проявляют при затвердевании один и тот же ход кристаллизации, один и тот же порядок выделения твердых фаз и состоят поэтому из одних и тех же структурных составляющих.

Показано, что элементарное кристаллизационное пространство можно характеризовать как «сочетание (без повторяющихся элементов)» $(k-1)$ -ого класса из определенных структурных составляющих, существующих в данной системе, или проще как «перестановку (без повторяющихся элементов)» из k твердых фаз, существующих в сплавах данной системы.

Приведенные алгебраические характеристики можно использовать для определения числа как структурных составляющих различных порядков, так и элементарных кристаллизационных пространств диаграмм состояния равновесных k -компонентных конденсированных систем.

Поступило в редакцию 17. 12. 1956 г.

ZUR THEORIE DER GLEICHGEWICHTSPHASENDIAGRAMME VON KONDENSIERTEN VIELSTOFFSYSTEMEN

MILAN MALINOVSKÝ

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen
Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde nachgewiesen, dass sich die Strukturbestandteile definieren lassen als bestimmte Kombinationen von festen Phasen, die sich in einem gegebenen System vorfinden.

Es wurde der Terminus *charakteristische Figuren* eingeführt. Es sind dies die geometrischen Orte figurativer Punkte von Legierungen im Phasendiagramm, welche einen bis zu einschliesslich $(k-1)$ Strukturbestandteile enthalten.

Es wurde ferner der Terminus *elementarer Kristallisationsraum* eingeführt. Im Falle eines $(k-1)$ -dimensionalen Phasendiagramms von einem kondensierten System han-

delt es sich um einen $(k - 1)$ -dimensionalen Raum. Alle Schmelzen dieses Raums weisen ein und denselben Kristallisationsverlauf auf, ferner auch dieselbe Folge der Kristallisation der festen Phasen und infolgedessen bestehen alle Legierungen dieses Raums aus ein und denselben Strukturbestandteilen.

Es wurde nachgewiesen, dass der elementare Kristallisationsraum definiert werden kann als *Kombination (ohne Wiederholung)* der $(k - 1)$ -ten Klasse aus bestimmten Strukturbestandteilen, die in einem gegebenen System auftreten, oder einfacher als *Permutation (ohne Wiederholung)* aus k -festen Phasen, die in den Legierungen eines gegebenen Systems existieren.

Die angeführten algebraischen Definitionen können für die einfache Bestimmung der Anzahl von Strukturbestandteilen verschiedener Ordnungen und ebenso elementarer Kristallisationsräume in Gleichgewichtsphasendiagrammen kondensierter k -Stoffsysteme verwendet werden.

In die Redaktion eingelangt den 17. 12. 1956

LITERATÚRA

1. Anosov V. J., Pogodin S. A., *Osnovnyje načala fiziko-chimičeskogo analiza*, Moskva—Leningrad 1947. — 2. Dombrovskaja N. S., *Topologičeskije svojstva ravnovesnoj chimičeskoi diagrammy*, Izvestija Sektora fiziko-chimičeskogo analiza 17, 79—100 (1949); 18, 17—32 (1949). — 3. Kurnakov N. S., *Vvedeniye v fiziko-chimičeskij analiz; članok Topologija ravnovesnoj chimičeskoi diagrammy*, Moskva—Leningrad 1940. — 4. Lodočnikov V. N., *Prostejšije sposoby izobraženiya mnogokomponentnykh sistem*, Izvestija Instituta fiziko-chimičeskogo analiza 2/2, 255—351 (1924); 3/1, 42—161 (1926). — 5. Malinovský M., *Issledovaniye plavkosti sistemy kryolit-ftoristyj aluminij-glinozem-ftoristyj kalciy*. Dizertačná práca, kapitola V, §§ 1—4, Leningradský polytechnický inštitút, 1955. — 6. Pereľman F. M., Zvorykin A. J., *O strukture mnogokomponentnykh vzaimnykh sistem*, Izvestija Sektora fiziko-chimičeskogo analiza 26, 30—37 (1955). — 7. Radiščev V. P., *K toeretičeskomu izučeniyu mnogokomponentnykh sistem*, Izvestija Sektora fiziko-chimičeskogo analiza, 22, 33—62 (1953); 23, 46—60 (1953). — 8. Štejnberg S. S., *Metallovedeniye I*, Moskva—Sverdlovsk 1952, 193.

Došlo do redakcie 17. 12. 1956