

Zur Theorie der Gleichgewichtsphasendiagramme kondensierter Vielstoffsysteme. IV. Systeme mit inkongruent schmelzenden chemischen Verbindungen

M. MALINOVSKÝ

*Institut für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava 1*

Eingegangen am 12. Dezember 1968

Der Unterschied zwischen dem eutektischen und dem peritektischen Charakter des Erstarrungsprozesses wird diskutiert und sein Einfluß auf die Figuren im Phasendiagramm analysiert. Es zeigt sich, daß für den Fall, daß im System Verbindungen mit inkongruentem Schmelzpunkt vorkommen, zwei Arten von Strukturkomponenten unterschieden werden müssen: Die eutektische Art entsteht bei einer Reaktion des Typs $L \rightarrow S_1 + S_2 + \dots$, die peritektische bei dem Reaktionstyp $L + S_1 + S_2 + \dots \rightarrow S'_1 + S'_2 + \dots$ (L bezeichnet die flüssige Phase, S_i, S'_i sind feste Phasen).

Der topologische Begriff *elementarer Phasenraum* wurde eingeführt; es ist dies die Menge der figurativen Punkte eines Phasendiagramms, deren Schmelzen sowohl in der Qualität und Zahl der Phasen, die in der erstarrten Probe anwesend sind, als auch in der Reihenfolge der ihre Kristallisation begleitenden Prozesse übereinstimmen.

Beziehungen für die Bestimmung der Zahl der Strukturkomponenten der einzelnen Ordnungen und für deren Summe, jeweils für die eutektische und die peritektische Art und ebenfalls für die Gesamtzahl der elementaren Phasenräume wurden abgeleitet; die abgeleiteten Abhängigkeiten wurden für Systeme mit einer beliebigen Anzahl binärer, inkongruent schmelzender Verbindungen verallgemeinert.

The difference between the eutectic and peritectic character of solidification process is discussed and its influence on the phase diagram is analysed. It has been found that in systems with compounds with incongruent melting points two kinds of structure components must be distinguished; the eutectic kind is formed by the reaction $L \rightarrow S_1 + S_2 + \dots$, the peritectic arises by the reaction $L + S_1 + S_2 + \dots \rightarrow S'_1 + S'_2 + \dots$ (L is the liquid phase, S_1, S'_1 are the solid phases).

The topological term of *the elementary space area* has been introduced; this is the set of figurative points of phase diagrams, whose melts are identical as regards the quality and number of phases present in the solidified sample and as regards the sequence of processes accompanying their crystallization.

Relations for determination of the number of structure components of identical orders and of their sum were established for both the eutectic and peritectic kind and for the total number of elementary phase areas; these dependences were then generalized and applied for systems with an arbitrary number of incongruently melting binary compounds.

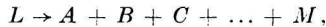
Allgemeine Gesetzmäßigkeiten

Soweit wir uns mit Systemen mit chemischen Verbindungen befaßten, existierten im Phasendiagramm dieser Systeme jeweils stabile Teilungsfiguren (stabile Diagonalen), die ein komplizierteres Diagramm in zwei oder mehrere Diagramme von Systemen mit einfachem Eutektikum teilten.

Die stabilen Diagonalen an sich haben ebenfalls den Charakter eines selbstständigen Phasendiagramms; die durch sie dargestellten Systeme werden gewöhnlich als quasibinär, quasiternär (oder pseudobinär, pseudoternär) usw. bezeichnet, laut Ordnung des betreffenden Systems. Ist die Zahl der Komponenten des ursprünglichen Systems k , dann gilt im Fall eines isobaren-isothermen Phasendiagramms für die Ordnung des „diagonalen“ Systems k_d und für dessen geometrische Dimension g die Beziehung

$$k - 1 \geq k_d = g + 1. \quad (1)$$

Bei Systemen mit nur stabilen Teilungsfiguren kommen beim Abkühlen der Schmelzen nur sog. *eutektische Prozesse* vor, die man allgemein folgend ausdrücken kann:



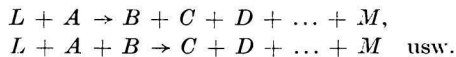
wobei A, B, C, \dots, M feste (kristallinische) Phasen bezeichnen.

Zufolge der Reaktionen eutektischen Charakters entstehen Strukturkomponenten des sog. *eutektischen Typs*; es sind dies — mit Ausnahme der Komponenten der 1. Ordnung — das binäre, ternäre Eutektikum usw.

Die Ordnung der Strukturkomponente, d. h. die Zahl der sie bildenden Phasen, stimmt zahlenmäßig sowohl mit der Änderung der Zahl der Freiheitsgrade, die beim Übergang des Systems aus dem Homophasenzustand in den der Kristallisation der gegebenen Strukturkomponente erfolgte, überein, als auch mit der Zahl der einzelnen Kristallisationsvorgänge, die diesen Übergang begleiteten. Eine einmal ausgeschiedene Phase beteiligt sich nicht mehr an weiteren Kristallisationsvorgängen (der Übergang einer Modifikation in die andere bildet eine Ausnahme).

Durch unstabile Teilungsfiguren (unstabile Diagonalen) dagegen wird ein komplizierteres System nicht in Systeme mit einfachem Eutektikum geteilt, noch haben die Diagonalsysteme den Charakter selbstständiger Systeme.

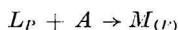
Außer eutektischen Prozessen verlaufen beim Abkühlen der Schmelzen der Komponentenmischungen Systeme dieser Art, deren Zusammensetzung gewissen Bedingungen entspricht, auch Prozesse *peritektischen Charakters*, z. B.:



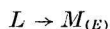
Bei diesen Prozessen entstehen neue feste Phasen nie aus der flüssigen Phase allein, sondern durch Interaktion der flüssigen Phase und einer oder mehrerer schon früher ausgeschiedener fester Phasen. Strukturkomponenten, die die Folgen dieser Prozesse darstellen, sind die sog. *Peritektika*. Wieder unterscheidet man binäre, ternäre usw. Peritektika, in Übereinstimmung mit ihrer Ordnung, wobei als Kriterium für die Bestimmung ihrer Ordnung konventionell die Zahl der Phasen angenommen wird, die die Strukturkomponente bilden, und zwar entweder mit den „Mutterphasen“ oder ohne diese. Im ersten Fall stimmt wohl die Zahl der Phasen, die

die Strukturkomponente bilden, mit der Gesamtänderung der Zahl der Freiheitsgrade überein, die beim Übergang des Homophasenzustandes bis zum Augenblick, wenn die Bildung dieses Strukturelementes erfolgt, entsteht, sie unterscheidet sich aber von der Anzahl der einzelnen Kristallisationsprozesse, die diesen Übergang begleiteten. Auch eine schon einmal ausgeschiedene Phase nimmt an den weiteren Kristallisationsvorgängen teil; daher existiert in Systemen dieses Typs eine Menge von Komponentenmischungen, bei denen einige feste Phasen ständig nur in bestimmten Temperaturintervallen vorkommen.

Schließlich treten in Systemen mit inkongruent schmelzenden chemischen Verbindungen thermodynamisch gegenseitig identische Phasen auf, die sich vom mikroskopisch-strukturellen Standpunkt aus voneinander unterscheiden. Z. B. die Phase M , die bei allen Mischungen des binären Systems AB (Abb. 1), dessen figurative Punkte sich unter der Horizontalen DP befinden, ausgeschieden wird, entsteht beim peritektischen Prozeß



und kann daher mikroskopisch von der thermodynamisch gleichen Phase M , die beim eutektischen Prozeß



bei den gleichen Mischungen auf der Linie PE entstand, [1—5] unterschieden werden.

Das Konzentrationspolyeder des Systems wird durch die Projektionen der charakteristischen und der anderen Figuren seines Phasendiagramms, in Richtung der Temperaturkoordinate, in eine bestimmte Anzahl von Formen geteilt, die wir als *elementare Kristallisationsräume* bezeichneten. Alle Komponentenmischungen, deren figurative Punkte den Bestandteil eines bestimmten elementaren Raumes bilden, entsprechen gewissen Bedingungen; in unserem Fall waren es z. B.:

I. Derselbe Kristallisationsverlauf, d. h. der gleiche Charakter und die gleiche Folge von Prozessen, die vom Augenblick des ersten Erscheinens der festen Phase

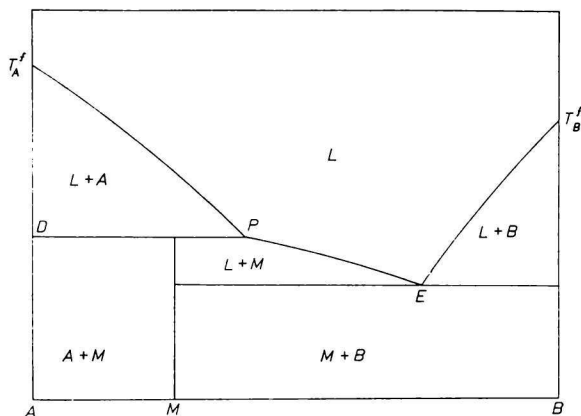


Abb. 1. Isobares Phasendiagramm des binären Systems AB mit der inkongruent schmelzenden, binären chemischen Verbindung M .

bis zum Augenblick des vollkommenen Verschwindens der flüssigen Phase, stattfanden.

II. Übereinstimmung der Strukturkomponenten sowohl in Zahl und Qualität der Phasen, aus denen sie bestehen, als auch in ihrem Charakter (d. h. dem Charakter der Prozesse, bei denen diese Phasen entstanden sind).

III. Übereinstimmung in der Zahl und der Qualität der Phasen, aus denen die Strukturkomponenten bestehen.

IV. Übereinstimmung der in den erstarrten Schmelzen enthaltenen Phasen: in ihrer Qualität und der Reihenfolge ihrer Ausscheidung beim Erstarren, sowie in ihrem Charakter.

V. Übereinstimmung der in den erstarrten Schmelzen enthaltenen Phasen: in ihrer Qualität und in der Reihenfolge ihrer Kristallisation beim Erstarren.

In allen bisher untersuchten Fällen waren diese Bedingungen äquivalent, obwohl inhaltlich verschieden.

Bei Systemen mit unstabilen Diagonalen und inkongruent schmelzenden Verbindungen ist die Problematik der elementaren Räume komplizierter, da in diesen Fällen die angeführten Bedingungen nicht äquivalent sind. Die Zahl der elementaren Räume, deren figurative Punkte der Bedingung I entsprechen, stimmt z. B. nicht überein mit der Zahl der Räume, die der Bedingung IV, oder V entsprechen, usw. Deshalb werden wir im weiteren als Unterscheidungskriterium die Qualität und die Ausscheidungsreihenfolge bei der Kristallisation jener Phasen betrachten, die in den erstarrten Schmelzen enthalten sind (also Bedingung V). Die entsprechenden Figuren bezeichnen wir als *elementare Phasenräume*. Wir wollen uns in unseren Erwägungen auf die einfachsten Fälle von Systemen mit unstabilen Diagonalen beschränken.

Systeme mit einer inkongruent schmelzenden, binären Verbindung

Im binären System des gegebenen Typs (Abb. 1) existieren folgende Strukturkomponenten:

- der 1. Ordnung — die Phasen A, B, M ;
- der 2. Ordnung — das binäre Peritektikum $A + M$,
— das binäre Eutektikum $M + B$.

Im ternären System dieses Typs (Abb. 2) existieren folgende Strukturkomponenten:

- der 1. Ordnung — die Phasen A, B, C, M ;
- der 2. Ordnung — das binäre Peritektikum $A + M$,
— die binären Eutektika $A + C, B + C, B + M, C + M$;
- der 3. Ordnung — das ternäre Peritektikum $A + M + C$,
— das ternäre Eutektikum $M + B + C$.

Im quaternären System dieses Typs (Abb. 3) finden wir die folgenden Strukturkomponenten:

- der 1. Ordnung — die Phasen A, B, C, D, M ;
- der 2. Ordnung — das binäre Peritektikum $A + M$,
— die binären Eutektika $A + C, A + D, B + C, B + D$,
 $B + M, C + D, C + M, D + M$;
- der 3. Ordnung — die ternären Peritektika $A + C + M, A + D + M$,
— die ternären Eutektika $A + C + D, B + C + D$,
 $B + C + M, B + D + M, C + D + M$;

der 4. Ordnung — das quaternäre Peritektikum $A + C + D + M$,
 — das quaternäre Eutektikum $B + C + D + M$.

Aus der Zahl dieser Strukturkomponenten, unter Berücksichtigung ihrer Ordnung und der Komponentenanzahl, kann das charakteristische Dreieck erhalten werden, das gleich ist dem Dreieck der Systeme mit einer stabilen Teilungsdiagonale [6].

Daher gilt:

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

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

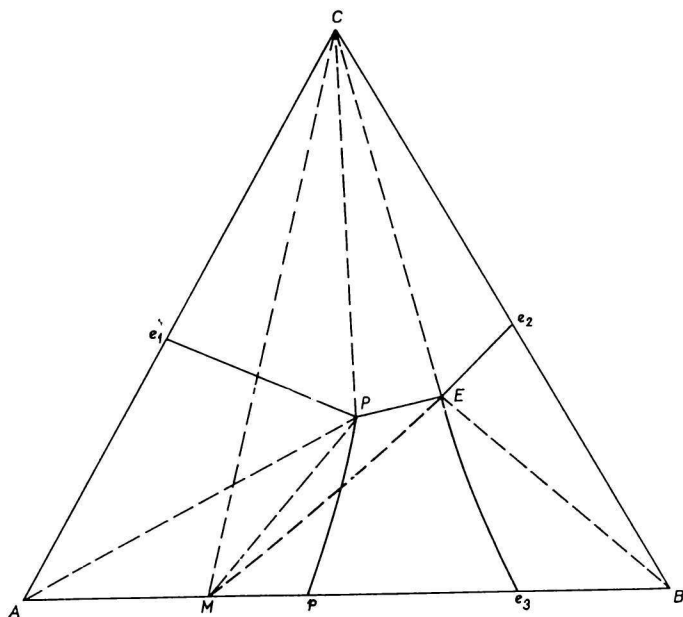


Abb. 2. Konzentrationsdreieck des ternären Systems ABC , das eine inkongruent schmelzende, binäre chemische Verbindung M enthält; auch die Projektionen der monovarianten Gleichgewichtslinien und die übrigen charakteristischen Figuren sowie die instabile Diagonale CM sind dargestellt.

Für weitere Erwägungen muß die Zahl der Strukturkomponenten bestimmt werden und zwar separat für die mit eutektischem und separat für die mit peritektischem Charakter. Aus der Zahl der eutektischen Strukturkomponenten kann das charakteristische Dreieck zusammengesetzt werden (Tabelle 1).

Durch dessen Auflösung erhalten wir die Beziehung

$$Z_k^i(e) = C_{k-1}^i + C_{k-1}^{i-1} + C_{k-2}^{i-1},$$

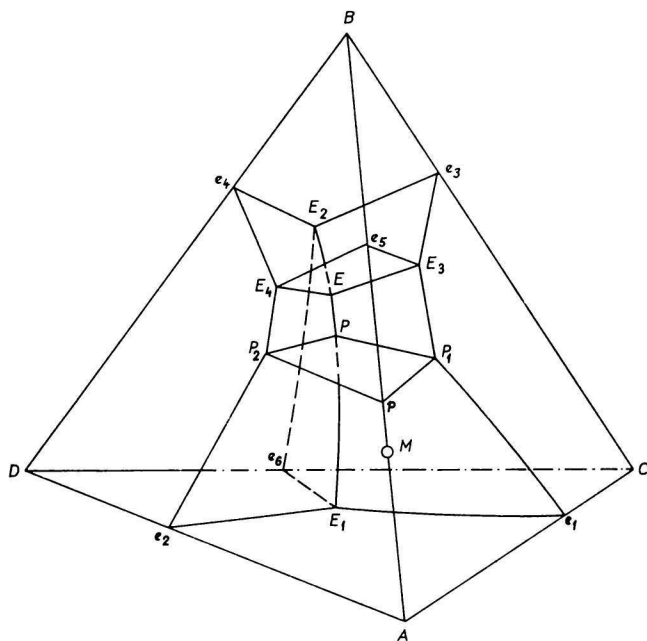


Abb. 3. Konzentrationstetraeder des quaternären Systems $ABCD$, das eine inkongruent schmelzende, binäre chemische Verbindung M enthält; auch die Projektionen der Flächen und Linien bivarianten und monovarianten Gleichgewichts sind dargestellt.

die vereinfacht werden kann:

$$Z_k^i(e) = C_k^i + C_{k-2}^{i-1}, \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^{i=k} Z_k^i(e) = 5 \cdot 2^{k-2} - 1. \quad (5)$$

Tabelle 1

Charakteristisches Dreieck zur Bestimmung der Anzahl der Strukturkomponenten eutektischen Charakters für Systeme mit einer inkongruent schmelzenden chemischen Verbindung

k	Ordnung der Strukturkomponenten					
	1	2	3	4	5	6
2	3	1	—	—	—	—
3	4	4	1	—	—	—
4	5	8	5	1	—	—
5	6	13	13	6	1	—
6	7	19	26	19	7	1

Aus den Zahlen, die die Anzahl der Strukturkomponenten peritektischen Charakters angeben, wird auch die Zahlentabelle (Tabelle 2) zusammengestellt.

Tabelle 2

Charakteristisches Dreieck zur Bestimmung der Anzahl der Strukturkomponenten peritektischen Charakters für Systeme mit einer inkongruent schmelzenden chemischen Verbindung

k	Ordnung der Strukturkomponenten					
	1	2	3	4	5	6
2	—	1	—	—	—	—
3	—	1	1	—	—	—
4	—	1	2	1	—	—
5	—	1	3	3	1	—
6	—	1	4	6	4	1

Offenkundig gilt:

$$Z_k^i(p) = C_{k-2}^{i-2}, \quad (6)$$

$$\sum_{i=2}^{i=k} Z_k^i(p) = 2^{k-2}. \quad (7)$$

Weiter gilt:

$$Z_k^i(\text{sum.}) = Z_k^i(e) + Z_k^i(p). \quad (8)$$

Durch Vergleichen der Gl. (2) mit den Ausdrücken (4) und (6) ist die Gültigkeit der Beziehung (8) erwiesen.

In allen vorhergehenden Fällen galt, daß die Zahl der elementaren Kristallisationsräume (und also auch der Phasenräume) gleich war

$$E_k = Z_k^k \cdot (k!). \quad (9)$$

Zur Bestimmung der Zahl der elementaren Phasenräume kann diese Formel nicht benützt werden, obwohl für die elementaren Phasenräume die Reihenfolge der Ausscheidung der festen Phasen aus der Schmelze charakteristisch ist, genau wie für die elementaren Kristallisationsräume. Z. B. aus den Phasen M , B , C eines ternären Systems (Abb. 2) sind theoretisch sechs Permutationen möglich; jede von ihnen charakterisiert einen elementaren Phasenraum, der real existiert. Von den theoretisch möglichen sechs Permutationen aus den Elementen A , C , M desselben Systems hingegen, entsprechen nur drei realen Phasenräumen. Das ist durch den Charakter des peritektischen Prozesses begründet, der die reale Existenz aller elementaren Phasenräume, in denen die Phase M vor der Phase A ausgeschieden wird, ausschließt.

Daher ist die Zahl der elementaren Phasenräume, die wir $E_k(\text{phas.})$ bezeichnen wollen, gleich

$$E_k(\text{phas.}) = [Z_k^k(e) + \frac{1}{2} \cdot Z_k^k(p)] \cdot (k!); \quad (10)$$

in unserem Fall

$$E_k(\text{phas.}) = \frac{3}{2} \cdot (k!). \quad (11)$$

Systeme mit zwei inkongruent schmelzenden, binären Verbindungen

Wir unterscheiden zwei Typen binärer Systeme dieser Art: den asymmetrischen (Abb. 4) und den symmetrischen Typ (Abb. 5). Für beide gilt übereinstimmend:

$$Z_2^1 = 4; \quad Z_2^2 = 3.$$

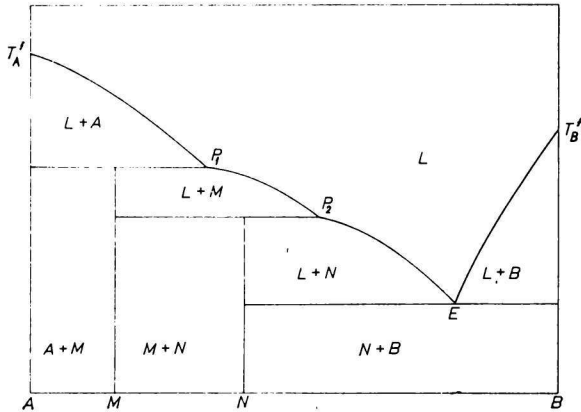


Abb. 4. Isobares Phasendiagramm des binären Systems AB mit zwei inkongruent schmelzenden, binären chemischen Verbindungen M, N (der asymmetrische Typ).

Diese Zahlen sind gleich den Koeffizienten des charakteristischen Dreiecks für Systeme mit zwei kongruent schmelzenden, binären Verbindungen. Setzen wir in der Gl. (18) der Arbeit [7] $\alpha = 2$, so erhalten wir:

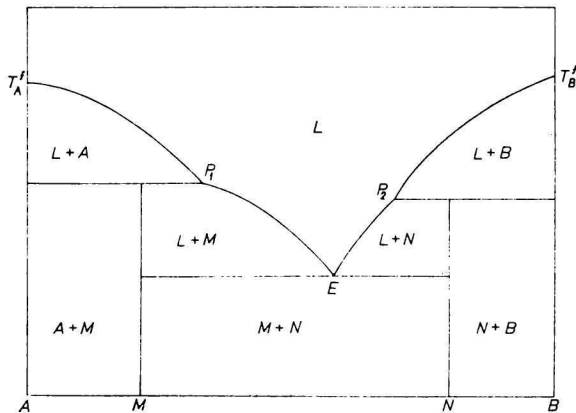


Abb. 5. Isobares Phasendiagramm des binären Systems AB mit zwei inkongruent schmelzenden, binären chemischen Verbindungen M, N (der symmetrische Typ).

$$Z_k^i = C_k^i + 2 \cdot C_{k-1}^{i-1}, \quad (12)$$

$$\sum_{i=1}^k Z_k^i = 2^{k+1} - 1. \quad (13)$$

Tabelle 3

Charakteristisches Dreieck zur Bestimmung der Anzahl der Strukturkomponenten eutektischen Charakters für Systeme mit zwei inkongruent schmelzenden, binären chemischen Verbindungen

k	Ordnung der Strukturkomponenten					
	1	2	3	4	5	6
2	4	1	—	—	—	—
3	5	5	1	—	—	—
4	6	10	6	1	—	—
5	7	16	16	7	1	—

Wieder muß man die Strukturkomponenten laut dem Charakter der Prozesse, bei denen sie entstanden sind, unterscheiden. Für die Zahl der Strukturkomponenten eutektischen Charakters erhalten wir:

$$Z_k^i(e) = C_{k-1}^i + 3 \cdot C_{k-2}^{i-1} + C_{k-2}^{i-2}$$

oder nach Vereinfachung

$$Z_k^i(e) = C_k^i + 2 \cdot C_{k-2}^{i-1}. \quad (14)$$

Für die Summe aller Strukturkomponenten gilt:

$$\sum_{i=1}^k Z_k^i = 3 \cdot 2^{k-1} - 1. \quad (15)$$

Für die Strukturkomponenten peritektischen Charakters erhalten wir:

$$Z_2^1(p) = 0; \quad Z_2^2(p) = 2.$$

Durch Auflösen des entsprechenden charakteristischen Dreiecks ermitteln wir die Beziehung

$$Z_k^i(p) = 2 \cdot C_{k-2}^{i-2}. \quad (16)$$

Die Richtigkeit der Ausdrücke (14) und (16) wird durch ihr Einsetzen in die Beziehung (8) bewiesen.

Für die Gesamtzahl der elementaren Phasenräume erhalten wir die Beziehung

$$E_k(\text{phas.}) = [Z_k^k(e) + \frac{1}{2} \cdot Z_k^k(p)] \cdot (k!) = 2 \cdot (k!). \quad (17)$$

Systeme mit beliebiger Anzahl binärer Verbindungen

Die vorherigen Erwägungen können für den Fall, daß in Systemen des gegebenen Typs insgesamt d binäre chemische Verbindungen mit inkongruentem Schmelz-

punkt existieren, verallgemeinert werden. Durch Anwendung der Methode der charakteristischen Dreiecke finden wir:

a) Für die Zahl aller, d. h. sowohl der eutektischen als auch der peritektischen Strukturkomponenten der einzelnen Ordnungen eines k -Komponentensystems, sowie für deren Summe gilt:

$$Z_k^i = C_k^i + d \cdot C_{k-1}^{i-1}, \quad (18)$$

$$\sum_{i=1}^k Z_k^i = (2 + d) \cdot 2^{k-1} - 1. \quad (19)$$

Diese Beziehungen stimmen also mit den Gleichungen überein, die für den Fall, daß das System binäre Verbindungen mit kongruentem Schmelzpunkt enthält [7], abgeleitet wurden.

b) Für die Zahl der Strukturkomponenten nur eutektischen Typs der einzelnen Ordnungen und für ihre Summe erhalten wir die Beziehungen

$$Z_k^i(e) = C_k^i + d \cdot C_{k-2}^{i-1}, \quad (20)$$

$$\sum_{i=1}^k Z_k^i(e) = (4 + d) \cdot 2^{k-2} - 1. \quad (21)$$

c) Für die Zahl der Strukturkomponenten nur peritektischen Charakters der einzelnen Ordnungen und für ihre Summe gelten die Gleichungen:

$$Z_k^i(p) = d \cdot C_{k-2}^{i-2}, \quad (22)$$

$$\sum_{i=1}^k Z_k^i(p) = d \cdot 2^{k-2}. \quad (23)$$

Zur Bestimmung der Gesamtzahl der elementaren Phasenräume im k -Komponentensystem des gegebenen Typs ist es notwendig den Wert der Ausdrücke $Z_k^i(e)$ und $Z_k^i(p)$ zu kennen; wenn wir in Gl. (20) und (22) $i = k$ setzen, finden wir:

$$Z_k^k(e) = 1; \quad Z_k^k(p) = d.$$

Die Permutationen aus der Zahl der Strukturkomponenten des eutektischen Typs sind offensichtlich alle real; von allen Permutationen aus der Zahl der Strukturkomponenten des peritektischen Typs entspricht den elementaren Phasenräumen — zufolge der bestimmten Reihenfolge des Ausscheidens der Phasen bei der Kristallisation — nur die Hälfte; daher gilt:

$$E_k(\text{phas.}) = [1 + \frac{d}{2}] \cdot (k!). \quad (24)$$

Literatur

1. Anosov V. J., Pogodin S. A., *Osnovnyje načala fiziko-chimičeskogo analiza*, S. 349. Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Moskau—Leningrad 1947.
2. Ricci J. E., *The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium*, S. 75. Van Nostrand, New York 1951.
3. Štejnberg S. S., *Metallovedenije*, Bd. I, 3. Aufl., S. 201. Metallurgizdat, Sverdlovsk—Moskau 1952.

4. Zernike J., *Chemical Phase Theory*, S. 173. Kluwer's Publishing Co., Deventer—
—Antwerp 1955.
5. Findlay A., Campbell A. N., Smith N. O., *Die Phasenregel und ihre Anwendung*, 9.
Auf., S. 108. Verlag Chemie, Weinheim 1958.
6. Malinovský M., *Chem. Zvesti* **12**, 83 (1958).
7. Malinovský M., *Chem. Zvesti* **23**, 401 (1969);

Übersetzt von T. Guttmannová