УДК 539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ НАЛИЧИИ РАСТВОРИМОСТИ ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

М.А.Захаров, Д.О.Бараблин, Г.А.Панов

Институт электронных и информационных систем НовГУ, ma_zakharov@list.ru

На основе обобщенной решеточной модели предложен метод расчета фазовых диаграмм бинарных растворов эвтектического типа при наличии растворимости одного из компонентов в твердом состоянии. Выведены уравнения двух- и трехфазных химических равновесий в бинарных системах эвтектического типа, рассчитан ряд диаграмм состояния реальных эвтектических растворов.

Ключевые слова: химическая термодинамика, бинарные растворы, фазовые диаграммы, эвтектические системы

On the basis of generalized lattice model the method of calculation of phase diagrams of binary solutions of eutectic type in the presence of solubility of one of the components in solid status is offered. The equations of two-phase and three-phase chemical equilibrium in binary systems of eutectic type are deduced and several phase diagrams of actual eutectic solutions is calculated.

Keywords: chemical thermodynamics, binary solutions, phase diagrams, eutectic systems

Введение

Одной из важных задач химической термодинамики эвтектических систем является разработка корректных методов расчета соответствующих диаграмм состояния (см., напр., [1,2]). В основе многих современных термодинамических моделей, применяемых для прогнозирования фазовых диаграмм бинарных систем, лежит теория Данилова — Каменецкой [3,4]. Она позволяет получать все простейшие типы диаграмм состояния кроме перитектической [5]. На основе этой теории в рамках обобщенной решеточной модели (ОРМ) (см., напр., [6,7]) рассчитывались диаграммы состояния бинарных систем эвтектического типа при отсутствии растворимости компонентов в твердом состоянии [8], а в работе [9] исследовались бинарные растворы при наличии взаимной растворимости компонентов в низкотемпературной области. В то же время существует целый ряд диаграмм состояния эвтектического типа (Pb-Ag, Tl-Ag, Cd-Pb, Cd-Tl, Cu-B, Ga-Al, Ga-In и др.), в которых наблюдается растворимость в твердом состоянии только одного компонентов бинарного раствора [10]. Данная работа призвана восполнить указанный пробел, ее цель — разработка на основе ОРМ метода расчета диаграмм состояния бинарных систем эвтектического типа при наличии растворимости одного компонента в твердом состоянии.

Модель

Рассмотрим однородный бинарный раствор, распределение компонентов которого задаются мольными долями x и $1 - x$. Следуя [8,11], нетрудно показать, что химические потенциалы компонентов бинарного однородного раствора (в расчете на 1 моль вещества) в рамках ОРМ могут быть представлены в виде

$$\mu_1 = \mu_{10} + RT\ln x + W\lambda\left(\frac{1-x}{x+\lambda(1-x)}\right)^2,$$
$$\mu_2 = \mu_{20} + RT\ln(1-x) + W\left(\frac{x}{x+\lambda(1-x)}\right)^2, \quad (1)$$

где μ_{i0} — стандартное значение химического потенциала i-го компонента; R — универсальная газовая постоянная; T — температура в энергетических единицах, приведенных к абсолютной шкале; x — мольная доля первого компонента; W — аналог энергии смешения в ОРМ; $\lambda = \omega_2/\omega_1$, здесь ω_1 — «собственный» размер атомов i-го компонента, вводимый с помощью условия плотной упаковки [6].

Далее рассмотрим диаграмму состояния эвтектического типа при наличии растворимости одного из компонентов в твердом состоянии (рис.1). Пусть x и y — мольные доли первого компонента в жидкой фазе и в твердом α-растворе соответственно. Условимся также обозначать аналоги энергии смешения расплава и твердого α-раствора буквами W и U. Тогда соот-

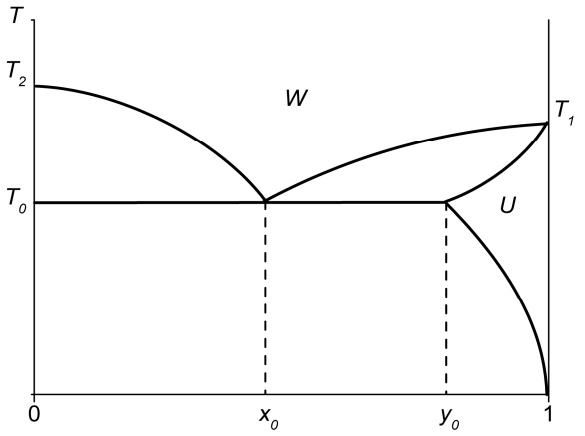


Рис.1. Диаграмма состояния эвтектического типа при наличии растворимости одного из компонентов в твердом состоянии

ношения (1) определяют концентрационные зависимости химических потенциалов компонентов в жидкой фазе (расплаве). Введем аналогичные соотношения для твердого α-раствора:

$$\mu_1^\alpha = \mu_{10}^S + RT\ln y + U\lambda\left(\frac{1-y}{y+\lambda(1-y)}\right)^2,$$
$$\mu_2^\alpha = \mu_{20}^S + RT\ln(1-y) + U\left(\frac{y}{y+\lambda(1-y)}\right)^2. \quad (2)$$

Для дальнейшего расчета диаграммы состояния необходимо вычислить три параметра ОРМ: W, U и λ. С этой целью рассмотрим нонвариантное трехфазное равновесие, характеризуемое составами сосуществующих фаз x_0, y_0 и чистый компонент B при эвтектической температуре T_0. Тогда условия химического равновесия в трехфазной системе примут вид

$$\mu_1^L(x_0,T_0) = \mu_1^\alpha(y_0,T_0),\ \mu_2^L(x_0,T_0) = \mu_2^\alpha(y_0,T_0),$$
$$\mu_2^L(x_0,T_0) = \mu_2^B \equiv \mu_{20}^S. \quad (3)$$

Здесь учтено, что в силу отсутствия растворимости A в B в твердом состоянии химический потенциал компонента B в твердой фазе не должен иметь концентрационной зависимости, совпадая тем самым со своим стандартным значением μ_{20}^S.

Выражения для химических потенциалов (1), (2) и условия равновесия (3) образуют замкнутую систему, решение которой позволяет найти все параметры ОРМ ($\widetilde{W} = W/R$, $\widetilde{U} = U/R$, λ) для конкретных систем эвтектического типа (см. табл.).

Параметры обобщенной решеточной модели бинарных систем

A-B	q_1	q_2	λ	$(\widetilde{W}, \mathrm{K})$	$(\widetilde{U}, \mathrm{K})$
Ag-Pb	1,097	0,956	0,573	714	2812
Tl-Cd	0,915	1,296	0,602	672	1468
In-Ga	0,915	2,218	0,975	571	1150

Дальнейший расчет диаграммы состояния сводится к исследованию соответствующих двухфазных равновесий выше (или ниже) эвтектической температуры. Приравнивая соответствующие химические потенциалы и следуя [8,11], найдем концентрационные зависимости для границ двухфазных областей рассматриваемой диаграммы состояния.

Равновесие жидкость — твердый α-раствор ($x > x_0,\ y > y_0,\ T > T_0$):

$$T(x,y) = \frac{q_1T_1 + \widetilde{W}\lambda\left(\frac{1-x}{x+\lambda(1-x)}\right)^2 - \widetilde{U}\lambda\left(\frac{1-y}{y+\lambda(1-y)}\right)^2}{q_1 - \ln\left(\frac{x}{y}\right)} =$$
$$= \frac{q_2T_2 + \widetilde{W}\left(\frac{x}{x+\lambda(1-x)}\right)^2 - \widetilde{U}\left(\frac{y}{y+\lambda(1-y)}\right)^2}{q_2 - \ln\left(\frac{1-x}{1-y}\right)}. \quad (4)$$

Равновесие жидкость — твердый компонент B ($x < x_0, T > T_0$):

$$q_2(T_2 - T) + T\ln(1-x) + \widetilde{W}\left(\frac{x}{x+\lambda(1-x)}\right)^2 = 0. \quad (5)$$

Наконец, для двухфазного равновесия твердый α-раствор — твердый компонент B ($y > y_0,\ T < T_0$) имеем:

$$T\ln(1-y) + \widetilde{U}\left(\frac{y}{y+\lambda(1-y)}\right)^2 = 0. \quad (6)$$

В формулах (4) и (5) введены обозначения $q_i = \Delta H_i/RT_i$, где ΔH_i — скрытые теплоты перехода жидкость — твердое тело в чистых компонентах; T_i — температуры плавления чистых компонентов.

Уравнения (4)-(6) образуют замкнутую систему, решение которой позволяет находить концентрационные зависимости ветвей ликвидуса, солидуса и сольвуса в рамках ОРМ и тем самым строить диаграммы состояния рассматриваемого типа. Так, в частности, решение уравнения (4) определяет правые

ветви ликвидуса и солидуса рассматриваемой диаграммы состояния, решение уравнения (5) позволяет определить левую ветвь ликвидуса и, наконец, решение уравнения (6) определяет концентрационную зависимость правой ветви сольвуса. При этом параметры ОРМ для данного типа фазовой диаграммы $(\widetilde{W}, \widetilde{U}, \lambda)$ находятся из условий нонвариантного эвтектического равновесия (3).

Заключение

На основе предложенной модели рассчитано более 15 диаграмм состояния эвтектического типа при наличии растворимости одного из компонентов в твердом состоянии (Pb-Ag, Tl-Ag, Cd-Pb, Cd-Tl, Cu-B, Ga-Al, Ga-In, Ga-Sn, Mo-Au, Zn-In и др.). В табл. в качестве иллюстрации приведены результаты расчета параметров ОРМ для некоторых бинарных систем, фазовые диаграммы которых соответствуют рассматриваемому типу. При нахождении параметров q_i использовались справочные данные по скрытым теплотам перехода жидкость — твердое тело [12]. На основании решения системы (4)-(6) получены соответствующие диаграммы состояния (см. рис.2). Отметим, что результаты теоретических расчетов хорошо со-

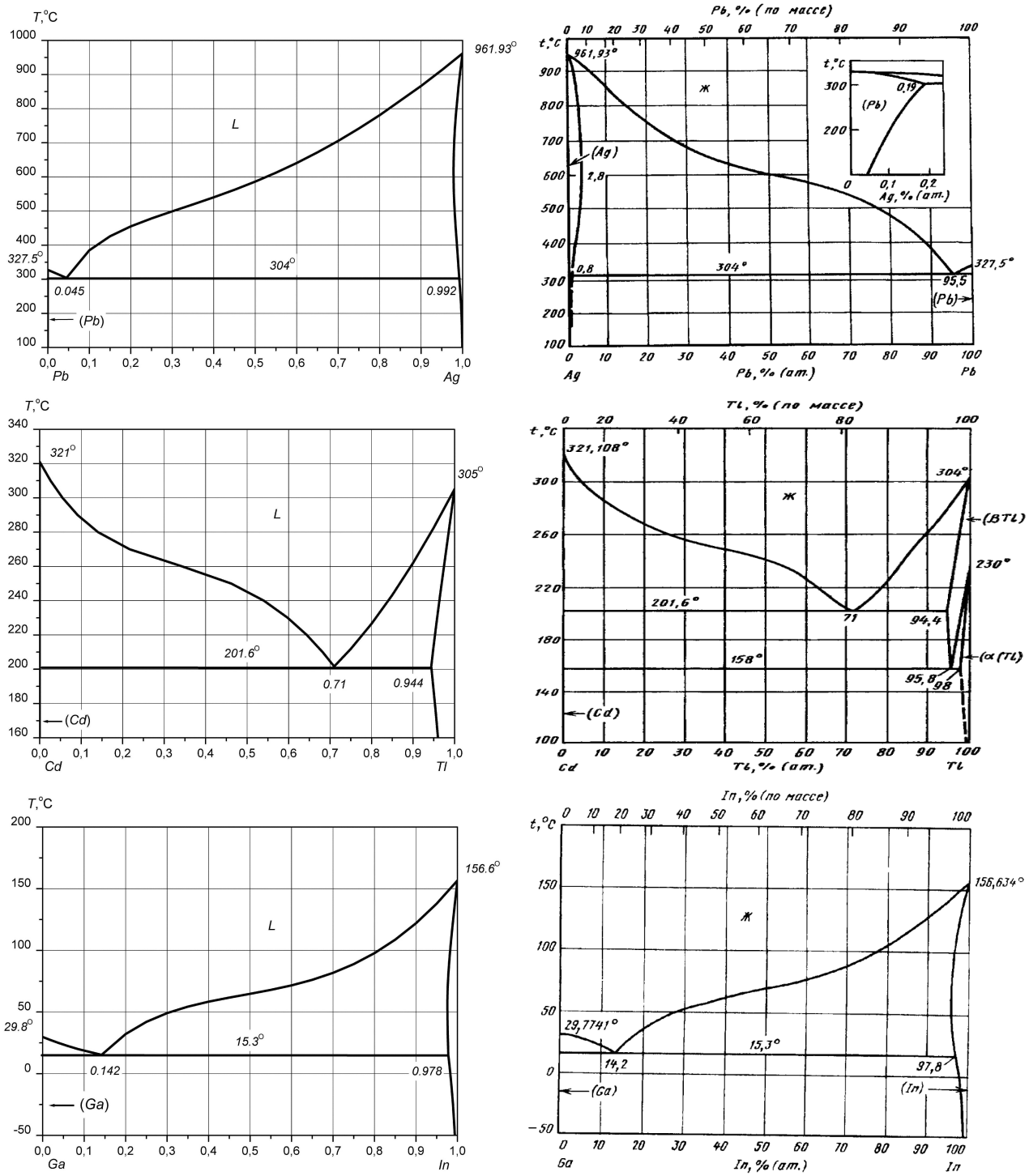


Рис.2. Результаты моделирования диаграмм состояния Pb-Ag, Cd-Tl, Ga-In (слева) и экспериментальные диаграммы состояния (справа) [8]

гласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными [10].

1. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем: Учеб. пособие для вузов. М.: Металлургия, 1990. 240 с.
2. Петров Д.А. Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
3. Данилов В.И., Каменецкая Д.С. О влиянии молекулярного взаимодействия на равновесие фаз в бинарных системах // ЖФХ. 1948. Т.22. №1. С.69-79.
4. Каменецкая Д.С. Зависимость типа диаграмм состояния бинарных сплавов от молекулярного взаимодействия // ЖФХ. 1948. Т.22. №1. С.81-89.
5. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988. 560 с.
6. Захаров А.Ю., Терехов С.В. Теория диффузии атомов в сплавах // ФММ. 1985. Т.59. Вып.2. С.261-268.
7. Захаров М.А. Квазиравновесные состояния твердых растворов // ФТТ. 1999. Т.41. Вып.1. С.60-63.
8. Корзун Е.Л., Терехов С.В. Расчет термодинамических свойств жидких растворов // ЖФХ. 1987. Т.61. №5. С.1186-1189.
9. Захаров М.А. Термодинамика бинарных растворов эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии // Вестник НовГУ. Сер.: Техн. науки. 2008. № 46. С.10-12.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 3-х т. / Под ред. Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение, 1996 — 2000.
11. Терехов С.В., Радченко В.Н., Тарлов О.В. Расчет диаграмм эвтектического типа с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии // ЖФХ. 1988. Т.62. №7. С.1950-1952.
12. Таблицы физических величин / Под ред. И.К.Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.

Bibliography (Transliterated)

1. Zaharov A.M. Diagrammy sostojanija dvojnyh i trojnyh sistem: Ucheb. posobie dlja vuzov. M.: Metallurgija, 1990. 240 c.
2. Petrov D.A. Dvojnye i trojnye sistemy. M.: Metallur-gija, 1986. 256 c.
3. Danilov V.I., Kameneckaja D.S. // ZhFH. 1948. T.22. №1. S.69-79.
4. Kameneckaja D.S. // ZhFH. 1948. T.22. №1. S.81-89.
5. Glazov V.M., Pavlova L.M. Himicheskaja termodinamika i fazovye ravnovesija. M.: Metallurgija, 1988. 560 s.
6. Zaharov A.Ju., Terehov S.V. Teorija diffuzii atomov v splavah// FMM. 1985. T.59. Vyp.2. S.261-268.
7. Zaharov M.A. Kvaziravnovesnye sostojanija tverdyh rastvorov // FTT. 1999. T.41. Vyp.1. S.60-63.
8. Korzun E.L., Terehov S.V. Raschet termodinamicheskih svojstv zhidkih rastvorov // ZhFH. 1987. T.61. №5. S.1186-1189.
9. Zaharov M.A. Termodinamika binarnyh rastvorov jevtekticheskogo tipa s ogranichennoj rastvorimost'ju komponentov v tverdom sostojanii // Vestnik NovGU. Ser.: Tehn. nauki. 2008. № 46. S.10-12.
10. Diagrammy sostojanija dvojnyh metallicheskih sistem: V 3-h t. / Pod red. N.P.Ljakisheva. M.: Mashinostroenie, 1996 — 2000.
11. Terehov S.V., Radchenko V.N., Tarlov O.V. Raschet diagramm jevtekticheskogo tipa s otsutstviem rastvorimosti komponentov v tverdom sostojanii // ZhFH. 1988. T.62. №7. S.1950-1952.
12. Tablicy fizicheskih velichin / Pod red. I.K.Kikoina. M.: Atomizdat, 1976. 1008 s.