УДК 539.2

М.А.Захаров

ТЕРМОДИНАМИКА БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Институт электронных и информационных систем НовГУ

Thermodynamics of eutectic type binary solutions with the restricted solubility of their components in the solid state is considered on the basis of generalised lattice model. The equations for monovariant two-phase and nonvariant three-phase equilibria are derived, concentration dependences of liquidus, solidus and solvus for considered phase diagrams are obtained. Within the limits of given model the phase diagrams for Ag-Cu, Al-Ge, Bi-Cd, Cd-Zn binary solutions are theoretically calculated. Comparison of the obtained phase diagrams to experimental data is carried out.

Введение

Исследование систем эвтектического типа традиционно вызывает значительный интерес как экспериментаторов [1-3], так и теоретиков [4-7]. Причина такого интереса обусловлена прежде всего перспективами практического использования эвтектических систем и граничных растворов на их основе (см., напр., [8]).

Одной из центральных задач статистической термодинамики эвтектических систем является разработка строгих методов расчета соответствующих диаграмм состояния. Следует отметить, что в основе большинства моделей растворов, применяемых для прогнозирования фазовых диаграмм бинарных систем эвтектического типа, лежит теория Данилова—Каменецкой [9], восходящая к работе Б.Я.Пинеса [10]. Теория Данилова—Каменецкой и ее развитие на основе обобщенной решеточной модели (ОРМ) [11,12] позволяет получать большинство простейших диаграмм состояния, в том числе эвтектического типа, при отсутствии растворимости компонентов в твердом состоянии, которые хорошо согласуются с экспериментальными диаграммами. Но наибольший интерес и, к сожалению, наибольшие сложности вызывает описание двух- и трехфазных равновесий при наличии взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии и построение соответствующих диаграмм. В рамках теории Данилова—Каменецкой этот случай ранее не рассматривался.

Настоящая работа призвана восполнить указанный пробел, ее цель — разработка последовательной схемы расчета диаграмм состояния бинарных растворов эвтектического типа с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии на основе ОРМ.

Модель

Согласно основным положениям ОРМ [11,12], химические потенциалы однородного бинарного раствора (в расчете на 1 моль вещества) могут быть представлены в виде

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

где μ_{i0} — стандартное значение химического потенциала i-го компонента; R — универсальная газовая постоянная; $T_i = t_i + 273{,}15$ — температуры плавления чистых компонентов, приведенные к абсолютной шкале; x — мольная доля первого компонента; W — аналог энергии смешения в ОРМ; $\lambda = \omega_2/\omega_1$ (ω_i — «собственный» размер атомов i-го компонента, вводимый с помощью условия плотной упаковки).

Рассмотрим диаграмму состояния эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (рис.1). Пусть x, y и z — мольные доли первого компонента в жидкой фазе, в твердом α-растворе и твердом β-растворе соответственно. Условимся также обозначать аналоги энергии смешения расплава и твердых α- и β-растворов буквами W, U, G.

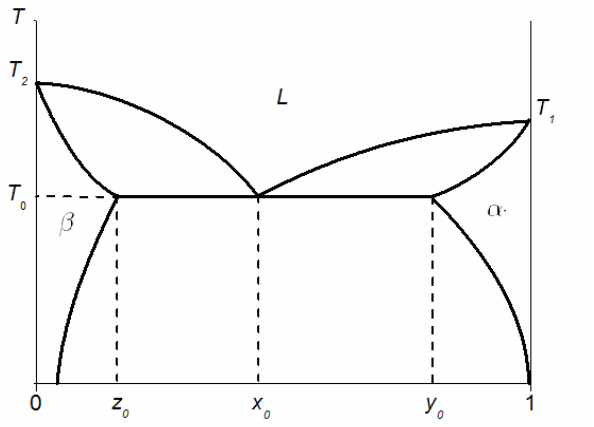


Рис.1. Диаграмма состояния эвтектического типа при наличии взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии

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

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

и твердого β-раствора:

$$\mu_1^\beta = \mu_{10}^S + RT\ln z + G\lambda\left(\frac{1-z}{z+\lambda(1-z)}\right)^2,$$
$$\mu_2^\beta = \mu_{20}^S + RT\ln(1-z) + G\left(\frac{1-y}{z+\lambda(1-z)}\right)^2. \qquad (3)$$

Для дальнейшего расчета диаграммы состояния необходимо вычислить четыре параметра ОРМ: W, U, G и λ. С этой целью рассмотрим нонвариантное трехфазное равновесие, характеризуемое составами сосуществующих фаз x_0, y_0, z_0 при эвтектической температуре T_0. Кроме того должны выполняться условия химического равновесия в трехфазной системе, т.е.

$$\begin{aligned} \mu_1^L(x_0,T_0) &= \mu_1^\alpha(y_0,T_0) = \mu_1^\beta(z_0,T_0), \\ \mu_2^L(x_0,T_0) &= \mu_2^\alpha(y_0,T_0) = \mu_2^\beta(z_0,T_0). \end{aligned} \qquad (4)$$

Выражения для химических потенциалов (1)-(3) и условия равновесия (4) образуют замкнутую систему, решение которой позволяет найти все параметры ОРМ ($\widetilde{W} = W/R$, $\widetilde{U} = U/R$, $\widetilde{G} = G/R$, λ) для конкретных систем эвтектического типа (см. табл.). Введем обозначения $q_i = \Delta H_i / RT_i$, где ΔH_i — скрытые теплоты перехода жидкость — твердое тело в чистых компонентах; T — температуры плавления чистых компонентов.

Параметры обобщенной решеточной модели бинарных систем

A-B	q_1	q_2	λ	$\widetilde{W}$,K	$\widetilde{U}$,K	$\widetilde{G}$,K
Ag-Cu	1,152	1,097	1,126	1623	3427	2983
Al-Ge	2,959	1,379	0,901	–1248	3171	2368
Bi-Cd	1,296	2,407	0,747	69	1557	1312
Cd-Zn	1,264	1,296	0,932	2376	2376	1673

Дальнейший расчет диаграммы состояния сводится к исследованию соответствующих двухфазных равновесий выше (или ниже) эвтектической температуры. Приравнивая соответствующие химические потенциалы и следуя [11,12], найдем концентрационные зависимости для границ двухфазных областей рассматриваемой диаграммы состояния.

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

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

$$= \frac{q_2T_2 + W\left(\frac{x}{x+\lambda(1-x)}\right)^2 - U\left(\frac{y}{y+\lambda(1-y)}\right)^2}{q_2 - \ln\left(\frac{1-x}{1-y}\right)}. \qquad (5)$$

Равновесие жидкость — твердый β-раствор ($x < x_0,\ z < z_0,\ T > T_0$):

$$T(x,z) = \frac{q_1T_1 + W\lambda\left(\frac{1-x}{x+\lambda(1-x)}\right)^2 - G\lambda\left(\frac{1-z}{z+\lambda(1-z)}\right)^2}{q_1 - \ln\left(\frac{x}{z}\right)} =$$

$$= \frac{q_2T_2 + W\left(\frac{x}{x+\lambda(1-x)}\right)^2 - G\left(\frac{z}{z+\lambda(1-z)}\right)^2}{q_2 - \ln\left(\frac{1-x}{1-z}\right)}. \qquad (6)$$

Равновесие твердый α-раствор — твердый β-раствор ($y < y_0,\ z < z_0,\ T < T_0$):

$$T(y,z) = \frac{G\lambda\left(\frac{1-z}{z+\lambda(1-z)}\right)^2 - U\lambda\left(\frac{1-y}{y+\lambda(1-y)}\right)^2}{\ln\left(\frac{y}{z}\right)} =$$

$$= \frac{G\left(\frac{z}{z+\lambda(1-z)}\right)^2 - U\left(\frac{y}{y+\lambda(1-y)}\right)^2}{\ln\left(\frac{1-y}{1-z}\right)}. \qquad (7)$$

Уравнения (5)-(7) образуют замкнутую систему, решение которой позволяет находить концентрационные зависимости ветвей ликвидуса, солидуса и сольвуса в рамках ОРМ и тем самым строить диаграммы состояния бинарных систем эвтектического типа с взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

Обсуждение результатов и сравнение с экспериментом

На основе предложенной модели рассчитано более 30 диаграмм состояния эвтектического типа при наличии растворимости компонентов в твердом состоянии (Ag-Pb, Ag-Tl, Cd-Pb, Cd-Tl, Cu-B, Ga-Al, Ga-In, Ga-Sn, Ge-Au, Mo-Au, Mo-Sc, Zn-In, Cr-Pd, Er-Hf, Er-Ti, Ga-Zn, Mo-Pa, Pb-Sb, Pb-Sn, Zr-Y и ряд других). В табл. в качестве иллюстрации приведены результаты расчета параметров ОРМ для некоторых

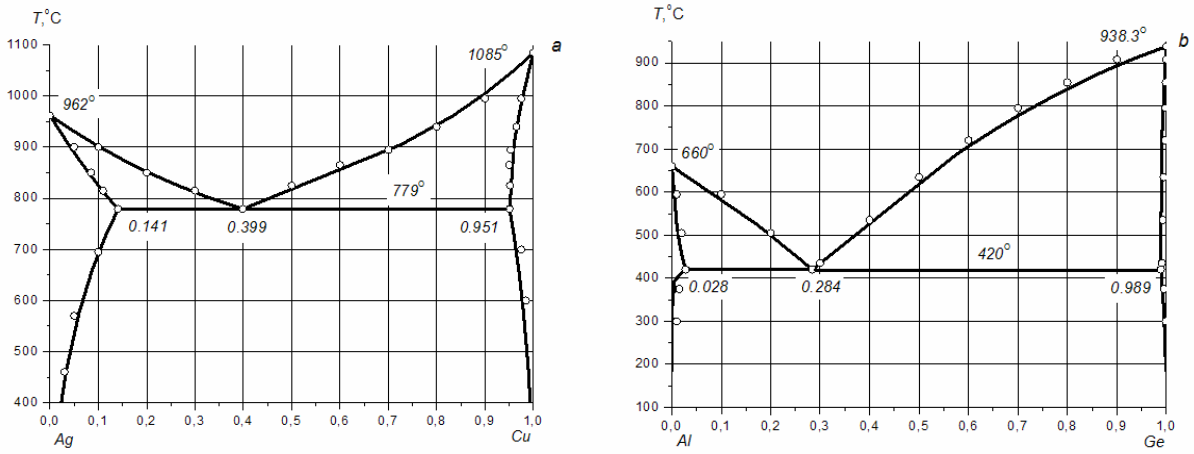


Рис.2. Диаграммы состояния Ag-Cu (a), Al-Ge (b). Точки — экспериментальные данные [14], непрерывные кривые — теория

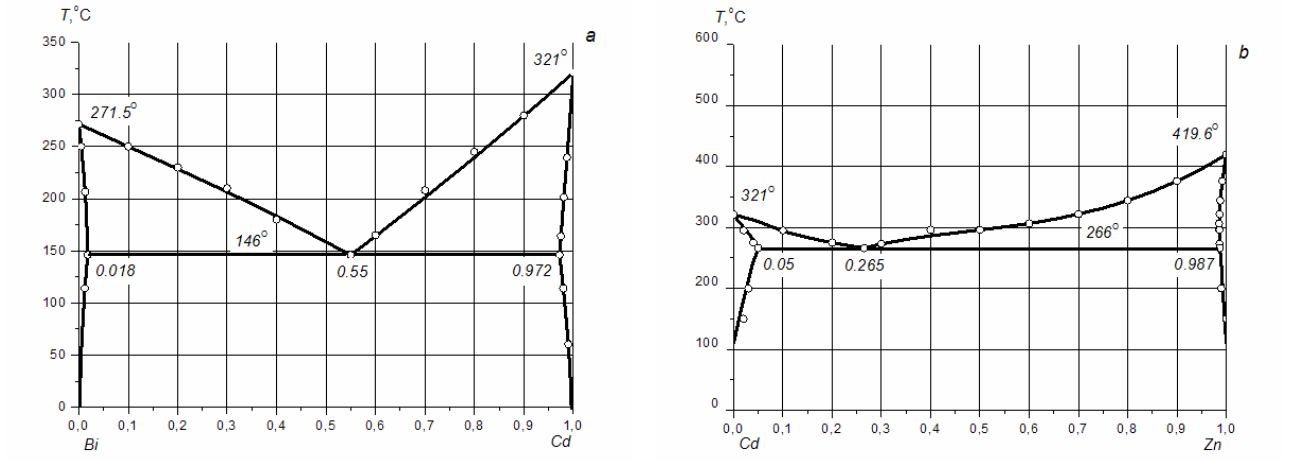


Рис.3. Диаграммы состояния Bi-Cd (a), Cd-Zn (b). Точки — экспериментальные данные [14], непрерывные кривые — теория

бинарных систем, фазовые диаграммы которых соответствуют рассматриваемому типу. При нахождении параметров q_i использовались справочные данные по скрытым теплотам перехода жидкость — твердое тело [13]. На основании решения системы (5)-(7) получены соответствующие диаграммы состояния (см. рис.2, 3).

В заключение отметим, что результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными значениями [14], что свидетельствует об адекватности предложенной модели. Автор благодарен А.Л.Удовскому за обсуждение работы и полезные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта молодых ученых НовГУ –2007/08.

1. Беляев А.П., Кукушкин С.А., Рубец В.П. // ФТТ. 2001. Т.43. Вып.4. С.577-580.
2. Беляев А.П., Рубец В.П. // ФТТ. 2005. Т.47. Вып.2. С.193-195.
3. Исаков Г.И. // Письма в ЖТФ. 2005. Т.31. №5. С.67-75.
4. Кукушкин С.А., Григорьев Д.А. // ФТТ. 1996. Т.38. Вып.4. С.1262-1270.
5. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ФТТ. 1997. Т.39. Вып.8. С.1464-1469.
6. Кукушкин С.А., Соколов А.С. // ФТТ. 1998. Т.40. Вып.9. С.1615-1618.
7. Амброк А.Г., Немна С.В. // Письма в ЖТФ. 2004. Т.30. №11. С.17-21.
8. Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием. М.: Мир, 1987. 353 с.
9. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988. 560 с.
10. Пинес Б.Я. // ЖЭТФ. 1943. Т.13. №11/12. С.411-420.
11. Корзун Е.Л., Терехов С.В. // ЖФХ. 1987. Т.61. Вып.5. С.1186-1189.
12. Терехов С.В., Радченко В.Н., Тарлов О.В. // ЖФХ. 1988. Т.62. Вып.7. С.1950-1952.
13. Таблицы физических величин / Под ред. И.К.Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 3-х т. / Под ред. Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение, 1996-2000.