

УДК 665.12.002.612.541.121.536.7

UDC 665.12.002.612.541.121.536.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ 2-Х
КОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ
ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ
БАЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ**

**RESEARCH OF PHASE BALANCES A LIQUID-
FIRM OF 2 COMPONENTAL ALLOYS OF
FUSIBLE METALS ON THE BASIS OF
THERMODYNAMIC DATABASES**

Доценко Сергей Павлович
к. х. н., доцент
*Кубанский государственный аграрный
университет, Краснодар, Россия*

Dotsenko Sergey Pavlovich
Cand. Chem. Sci., assistant professor
Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia

Арустамова Ирина Сергеевна
к.х.н., доцент

Arustamova Irina Sergeevna
Cand. Chem. Sci., assistant professor

Фурсина Ангелина Борисовна
к.х.н.

Fursina Angelina Borisovna
Cand. Chem. Sci.

Лепеха Алексей Викторович
соискатель
*Краснодарское военно-воздушное авиационное
училище летчиков, Краснодар, Россия*

Lepeha Alexey Viktorovich
competitor
*Krasnodar military-air aviation school of pilots,
Krasnodar, Russia*

Статья посвящена исследованию и разработке метода расчета термодинамических данных и фазовых диаграмм двухкомпонентных сплавов легкоплавких металлов с использованием баз данных, известных в литературе

The article is devoted to research and working out of a method of calculation of the thermodynamic data and phase diagrammes of two-componental alloys of fusible metals with use of the databases, known in the literature

Ключевые слова: ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СПЛАВЫ, ЛЕГКОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Keywords: TWO-COMPONENTAL ALLOYS, FUSIBLE METALS, PHASE BALANCES, THERMODYNAMIC DATA

Химическая термодинамика и учение о фазовых равновесиях играют важную роль в изучении проблемы получения материалов с заданными свойствами. В настоящее время большое внимание уделяется теоретическому прогнозированию диаграмм состояния с последующим проведением экспериментальных исследований участка диаграммы, необходимого для практических целей [1].

Что касается прикладного характера, то для систем термостабилизации оптоэлектронных приборов, используемых в авиации и космонавтике, представляют интерес материалы, претерпевающие изотермичный переход плавление – кристаллизация. Их называют теплоаккумуляторами (ТА) или теплоаккумулирующими материалами (ТАМ). Эффективность применения ТАМ сохраняется в радиоэлектронных

приборах периодического действия с выделением большого количества тепла, в частности, в оптических твердотельных квантовых дальномерах [2,3]. В данной работе исследовали теплоотводящие ТАМ, основным требованием к которым является максимальная теплопроводность при заданной энтальпии плавления ($\Delta H_{пл}$) с рабочей температурой плавления ($T_{пл}$) в узком температурном интервале. Такие характеристики предполагают в качестве ТАМ различные легкоплавкие металлы и их сплавы.

Экспериментальные и некоторые расчетные методы прогнозирования ТАМ исследованы в работах [2,3], в которых показаны перспективы использования в качестве ТАМ эвтектических и монотектических сплавов, существенно расширяющих диапазон рабочей температуры аккумулирования тепла при сохранении изотермичности плавления. В настоящее время имеется обширный и достаточно надежный экспериментальный материал по термодинамическим данным избыточных величин двойных систем [1], в основном теплоты ($\Delta H^{см}$) и энтропии ($\Delta S^{изб}$) смешения парциальные и интегральные, которые, к сожалению, определены при температурах значительно больших температур ликвидус. Это означает, что на зависимость термодинамических характеристик от состава накладывается зависимость их от температуры. Избыточные величины энергии Гиббса (парциальные или интегральные) можно найти по известной зависимости [1]:

$$\Delta G^{изб} = \Delta H^{см} + T \cdot \Delta S^{изб} \quad (1)$$

где: $\Delta G^{изб}$, $\Delta H^{см}$, $\Delta S^{изб}$ – избыточные интегральные (или парциальные) значения величин энергии Гиббса, теплоты и энтропии.

Экспериментальные интегральные избыточные значения величин энергии Гиббса, теплот смешения и избыточных энтропий некоторых двойных систем приведены в табл.1.

Вариант полного взаимного согласования термодинамических свойств растворов и данных по фазовым равновесиям требует достаточно обширной информации, которой мы зачастую не располагаем [1]. Поэтому значительный интерес представляет развитие методов оценки термодинамических свойств растворов на основе данных по фазовым

Таблица 1. Экспериментальные избыточные интегральные термодинамические свойства двойных систем [4].

Система	Атомная доля 2-го компонента Термодинамические свойства	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	Температура измерения, К
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cd – Bi	$\Delta H^{изб}$, Дж/моль	603	829	863	837	779±34	691	595	452	255	773
	$\Delta S^{изб}$, Дж/моль·К	0,35	1,32	1,53	1,57	1,47±0,42	1,26	1,01	0,71	0,36	
Cd - Sn	$\Delta H^{изб}$, Дж/моль	644	1158	1527	1750	1826±126	1753	1534	1169	657	777
	$\Delta S^{изб}$, Дж/моль·К	0,42	0,75	1,00	1,12	1,17±0,42	1,12	1,00	0,75	0,42	
Ga – In	$\Delta H^{изб}$, Дж/моль	400	710	932	1065	1110±25	1065	932	710	400	723
	$\Delta S^{изб}$, Дж/моль·К	0,12	0,22	0,28	0,32	0,34±0,17	0,32	0,28	0,22	0,12	
Ga - Sn	$\Delta H^{изб}$, Дж/моль	334	585	752	852	857±120	815	710	543	292	763
	$\Delta S^{изб}$, Дж/моль·К	0,24	0,40	0,50	0,56	0,59±0,12	0,58	0,53	0,44	0,30	
Ga – Zn	$\Delta H^{изб}$, Дж/моль	502	880	1214	1424	1591±210	1591	1507	1214	754	723
	$\Delta S^{изб}$, Дж/моль·К	0,34	0,59	0,75	0,92	1,05±0,29	1,05	1,01	0,84	0,50	
Ga - Bi	$\Delta H^{изб}$, Дж/моль	760	1350	1773	2026	2110±410	2026	1773	1351	760	700
	$\Delta S^{изб}$, Дж/моль·К	-0,30	-0,53	-0,70	-0,80	-0,83±0,16	-0,80	-0,70	-0,53	-0,30	
Ga - Cd	$\Delta H^{изб}$, Дж/моль	1047	1738	2198	2470	2575±168	2533	2324	1926	1193	700
	$\Delta S^{изб}$, Дж/моль·К	0,00	-0,08	-0,17	-0,17	-0,17±0,29	-0,08	0,04	0,21	0,21	
Ga - Pb	$\Delta H^{изб}$, Дж/моль	-	2798	3496	3782	3781±840	3731	3235	2705	1581	923
	$\Delta S^{изб}$, Дж/моль·К	0,08	0,13	0,18	0,20	0,21±0,05	0,20	0,18	0,13	0,08	
In - Sn	$\Delta H^{изб}$, Дж/моль	-68	-120	-160	-182	-190±42	-180	-160	-120	-68	700
	$\Delta S^{изб}$, Дж/моль·К	0,35	0,62	0,81	0,93	0,97±0,29	0,93	0,81	0,62	0,35	
In - Zn	$\Delta H^{изб}$, Дж/моль	1022	1876	2542	2998	3232±168	3228	2964	2395	1453	700
	$\Delta S^{изб}$, Дж/моль·К	0,40	0,62	0,98	1,13	1,20±0,29	1,18	1,07	0,81	0,45	

равновесиям, при такой постановке обратной задачи, когда основным источником информации остается фазовая диаграмма. Активности компонентов в этом случае рассчитывают через параметрическое представление парциальных активностей компонентов. Неизвестные коэффициенты в этих уравнениях находят, добиваясь согласия расчетных и экспериментальных значений откликов, связанных с диаграммой состояний [1].

Для вычисления интегральной и парциальных избыточных энергий Гиббса из данных линий ликвидуса жидких сплавов системы Ga – In рассчитаны парциальные избыточные энергии Гиббса компонентов:

$Y1 =$	0	$g1 =$	0	$Y2 =$	0.3	2423
	0.05		36.7		0.4	1802
	0.1		74		0.6	881
	0.165		170.8		0.8	280.2
	0.2		266		0.9	107.8
	0.3		809		0.95	49.3
					1	0

$$Dg1(y1) = \text{interp}((\text{cspline}(Y1, g1)), Y1, g1, y1) \quad (2)$$

$$Dg2(y2) = \text{interp}((\text{cspline}(Y2, g2)), Y2, g2, y2) \quad (3)$$

$$y1 = 0, 0.001 - 0.3 \quad y2 = 0.301, 0.302 - 1 \quad (4)$$

Здесь $g1$ и $g2$ – парциальные избыточные энергии Гиббса (Дж/моль), вычисленные из линии ликвидуса, соответствующие атомной доле второго компонента $Y1$ и $Y2$ для соответствующей ветви ликвидуса. $Dg1(y1)$ и $Dg2(y2)$ – сплайн-функции, соответствующие $g1$ и $g2$ [5]. Рассчитываем характеристики $g1$ и $g2$ для всего интервала составов и температур.

Y2:=	0	g1:=	0	g2:=	3800	T:=	302.9
	0.05		36.7		3534		298
	0.1		74		3310		293
	0.165		170.8		3254		288.7
	0.2		112		3092		303
	0.3		283		2423		323
	0.4		631		1802		333
	0.6		1718		881		350
	0.8		2816		280.2		375
	0.9		3310		107.8		398
	0.95		3534		49.3		413
	1		3808		0		429.8

$$Dg1(y) = \text{interp} ((\text{cspline} (Y1, g1)), Y2, g1,y) \tag{5}$$

$$Dg2(y) = \text{interp} ((\text{cspline} (Y2, g2)), Y2, g2,y) \tag{6}$$

$$DT12(y) = \text{interp} ((\text{cspline} (Y2, T)), Y2, T, y) \tag{7}$$

$$g1L12 (y) = Dg1(y), \quad g2L12 (y) = Dg2(y) \tag{8}$$

где DT12(y) - сплайн-функция температуры линий ликвидуса.

Функции Dg1(y) и Dg2(y) от атомной доли второго компонента представляют собой интерполяционные кривые, полученные кубической сплайн - интерполяцией, поэтому имеют ограниченную область определения по y от 0 до 1 . Аналогично получена температурная зависимость линии ликвидуса от состава бинарной системы DT12(y). Представленные функции обладают гладкостью по составу до третьего порядка включительно, как образованные кубическими сплайнами. Это свойство используется для создания гладкой сплайн-поверхности описывающей те же термодинамические характеристики не только от

состава, но и от температуры. Для этого необходимо иметь непрерывную функцию, связывающую изменение парциальных термодинамических характеристик от температуры. Учитывая, что имеются парциальные избыточные энергии Гиббса, вычисляемые при температуре ликвидуса и экспериментальные в однофазной жидкой области при температуре гораздо большей температуры ликвидуса, для получения корректной математической постановки можно использовать только интерполяцию первого порядка. В этом случае производим двумерную сплайн-интерполяцию с привлечением экспериментальных данных для получения зависимости избыточных термодинамических характеристик от концентрации и температуры.

Step = 100 I = 0..Step N2_i = 0.01·I T_{экс} = 450

$$a1_i = \frac{(g1_{экс}(N2_i) \cdot DT12(N2_i) - T_{экс} \cdot g1L12(N2_i))}{(g1_{экс}(N2_i) \cdot (-T_{экс} + DT12(N2_i)))} \quad (9)$$

$$b1_i = \frac{-(-g1L12(N2_i) + g1_{экс}(N2_i))}{(g1_{экс}(N2_i) \cdot (-T_{экс} + DT12(N2_i)))} \quad (10)$$

$$g1r(y,t,i) = (a1_i - b1_i \cdot t) \cdot g1_{экс}(y) \quad (11)$$

В этом случае формируется массив коэффициентов a1, b1, связывающий изменение парциальной избыточной энергии Гиббса от состава и температуры g1r(y,t,i). Представленная функция не обладает свойством гладкости, т.к. является ступенчатой функцией состава, температуры и номера узла i. Для получения дифференцируемого образа парциальной избыточной энергии Гиббса необходимо провести сплайн – интерполяцию таблично-узловой функции g1r(y,t,i) на той же области.

Далее получаем гладкую двухпараметрическую функцию gN12sp(y,t), описывающую изменение парциальной избыточной энергии

Гиббса первого компонента от состава и температуры. Для получения сплайн-интерполяции формируется квадратная матрица gN размера $Step \times Step$, каждый элемент которой представляет собой значение парциальной избыточной энергии Гиббса для совокупного набора составов YN и TN в исследуемой области, разбитой на $Step$ узлов по температуре и по составу.

$$m = 0..Step \quad YN_m = N2_m \quad n = 0..Step$$

$$TN_n = DT12(N2_{Step}) + (T_{экс} - DT12(N2_{Step})) \cdot n/Step \quad (12)$$

$$gN_{m,n} = g1r(YN_m, TN_n, m) \quad (13)$$

$$MYTN = \text{augment}(\text{sort}(YN), \text{sort}(TN)) \quad (14)$$

$$SN = \text{cspline}(MYTN, gN) \quad (15)$$

$$gN12sp(y,t) = \text{interp}(SN, MYTN, gN, (y,t)) \quad (16)$$

Используя матричное описание области определения $MYTN$ рассчитываем кубический сплайн SN , представляющий собой матрицу коэффициентов кубических парабол, описывающих значение и производные до третьего порядка включительно, парциальной избыточной энергии Гиббса первого компонента от состава и температуры. Эти данные используются для получения гладкой двумерной функции $gN12sp(y,t)$, на основе которой рассчитана интегральная избыточная энергия Гиббса. Аналогично проводят расчеты парциальной избыточной энергии Гиббса второго компонента $gM12sp(y,t)$.

Сплайн-функцию интегральной избыточной энергии Гиббса рассчитывают по известному соотношению:

$$G12sp(y,t) = (1-y) \cdot gN12sp(y,t) + y \cdot gM12sp(y,t) \quad (17)$$

Расчетные и экспериментальные сплайн-функции избыточной энергии Гиббса приведены на рис. 1, 3, 5, 7, 9, 10, 12, 13.

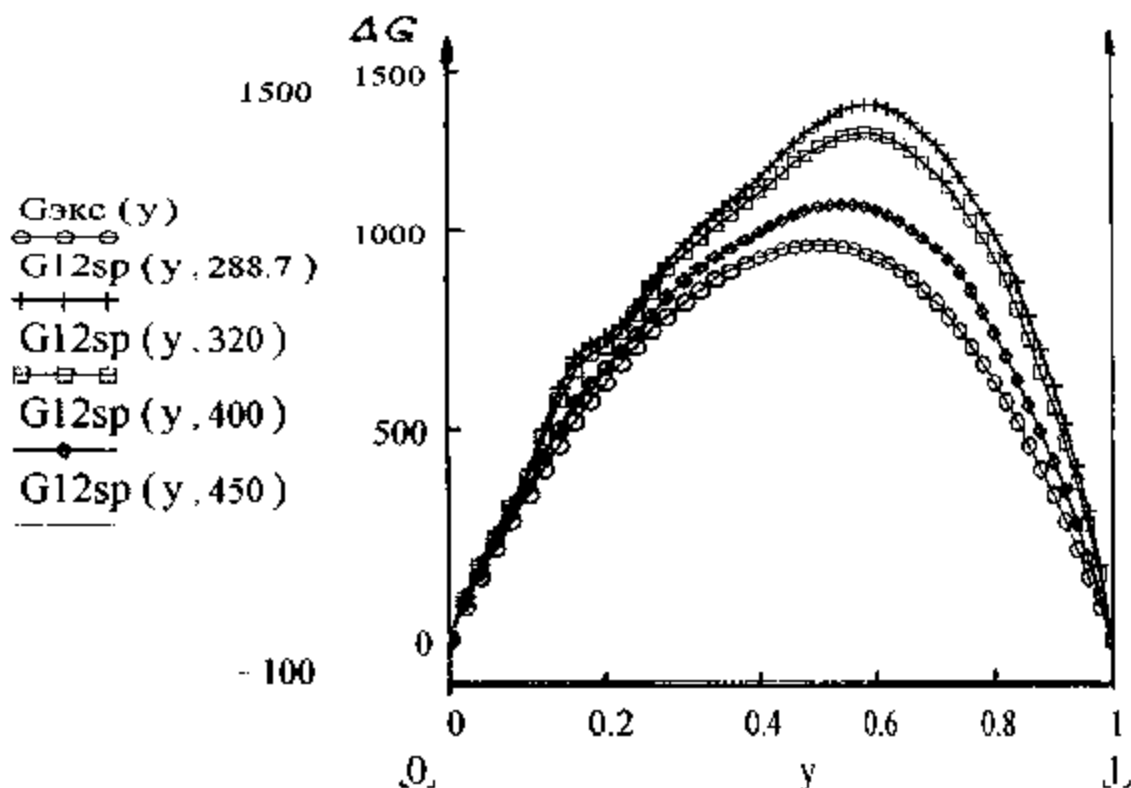


Рис. 1. Рассчитанная ($G12sp(y, T)$ Дж/моль) при различных температурах: 288.7, 320, 400 и 450°K и экспериментальная ($G_{\text{экс}}(y)$) при 450 °K, избыточные энергии Гиббса (система Ca - 1п). y – атомная доля второго компонента.

Необходимо отметить, что рассчитанные значения $G12sp(y, T)$ при температуре 288.7 °K имеют реальный смысл только для одного состава - точки эвтектики, для остальных составов значения $G12sp(y, T)$ - расчетные экстраполяции.

Для сопоставления полученных термодинамических данных с рассчитанными по уравнению (17) на их основе линиями фазовых равновесий, приведем экспериментальные температуры линий ликвидуса.

$$T1e(y) = - (\Delta H1 + gN12sp(y, DT12(y))) / (R \ln(1-y) - \Delta S1) \quad (18)$$

$$T2e(y) = - (\Delta H2 + gM12sp(y, DT12(y))) / (R \ln y - \Delta S2) \quad (19)$$

где ΔH_1 , ΔH_2 , ΔS_1 , ΔS_2 – соответственно, энтальпии и энтропии плавления чистых компонентов (галлия и индия).

Для наглядного графического представления хода расчетных линий ликвидуса в диаграммах плавкости (рис. 2, 4, 6, 8, 14) используем сигнальную функцию $\text{csgn}(z) = \text{if}((\text{Re}(z)>0) + (\text{Re}(z)=0) \cdot (\text{Im}(z) \geq 0), 1, -1)$

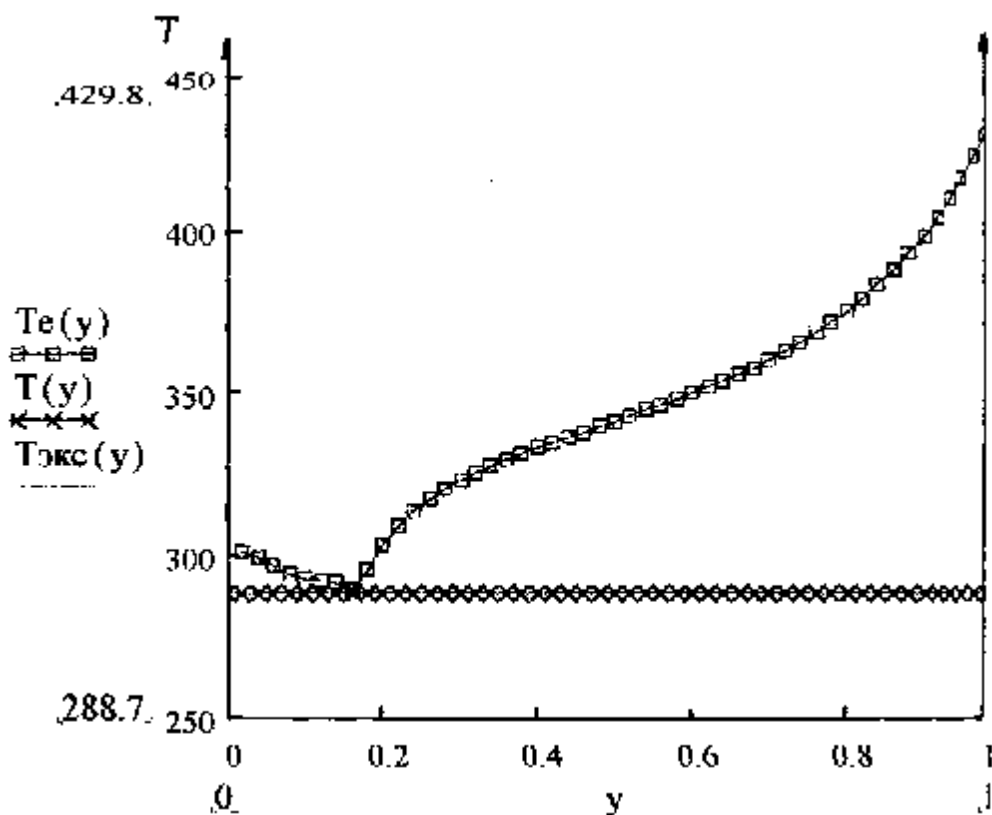


Рис.2. Расчетные ($T(y)$ К) и экспериментальные ($T_{\text{экс}}(y)$) температуры ликвидус системы галлий – индий. $T(y)$ – температура эвтектики, y – атомная доля второго компонента.

Из рис. 2 видно практическое совпадение экспериментальных и расчетных температур линии ликвидус, расчетная точка эвтектики 288.694889 °К, т.е. близка к 288.7 °К экспериментальной при атомной доле второго компонента 0.165. В результате проведенных расчетов

получены избыточные характеристики сплавов системы Ga - Zn в виде сплайн-функций, с помощью которых можно практически точно описывать экспериментальные термодинамические данные и линии фазовых равновесий в двойных системах.

Разработанная методика применена для расчета избыточных интегральных и парциальных энергий Гиббса некоторых легкоплавких двойных систем, являющихся основой многокомпонентных сплавов. Результаты расчетов приводим в графическом виде.

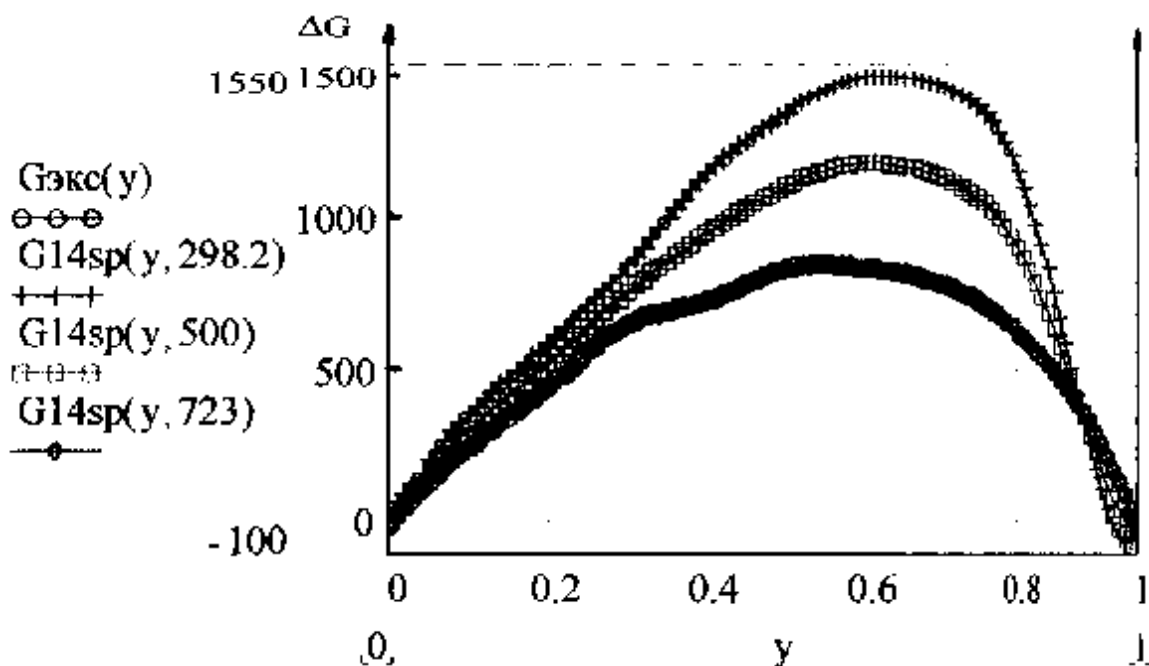


Рис. 3. Рассчитанная ($G_{14sp}(y,T)$ Дж/моль) при различных температурах: 298.2, 500, и 723°K и экспериментальная ($G_{эксп}(y)$) при 723°K, избыточные энергии Гиббса. y – атомная доля второго компонента (система галлий - цинк).

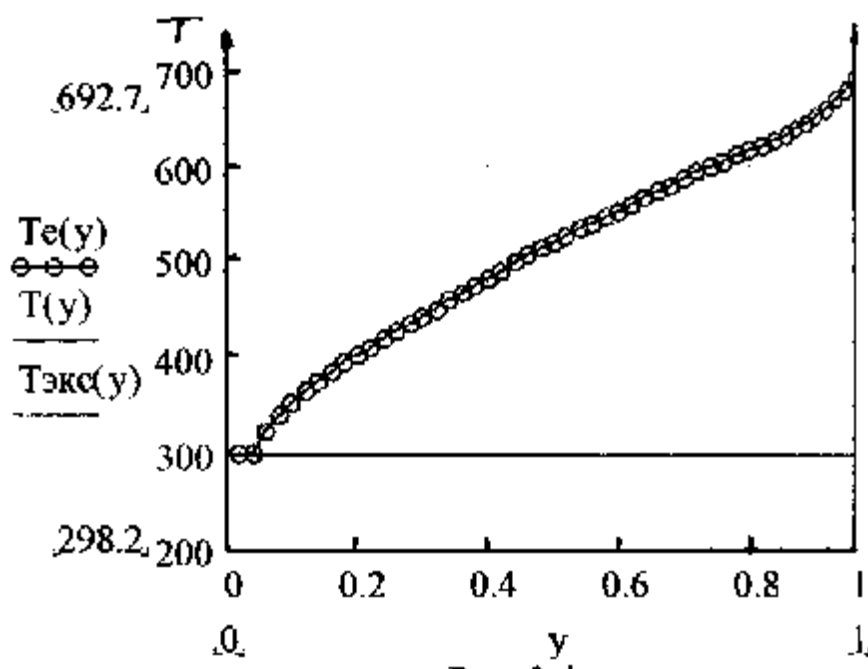


Рис.4. Расчетные ($T(y)$ К) и экспериментальные ($T_{экс}(y)$) температуры ликвидус системы галлий – цинк. $T(y)$ – температура эвтектики, y – атомная доля второго компонента.

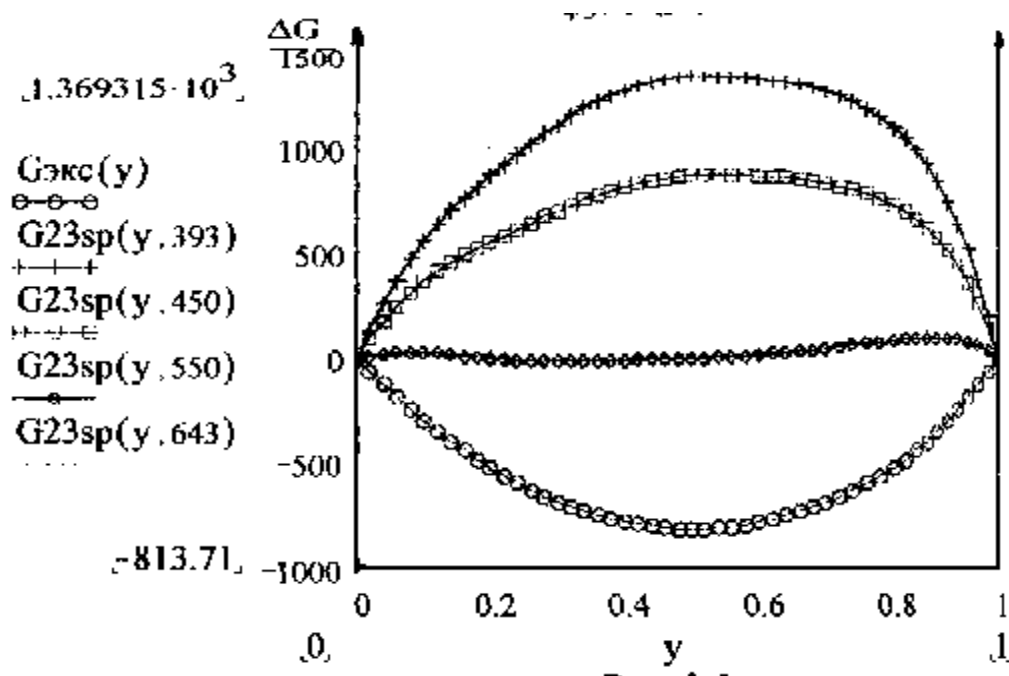


Рис.5. Рассчитанная ($G_{23sp}(y, T)$ Дж/моль) при различных температурах: 393, 450, 550, и 643°К и экспериментальная ($G_{экс}(y)$) при 643°К, избыточные энергии Гиббса. y – атомная доля второго компонента (система индий - олово).

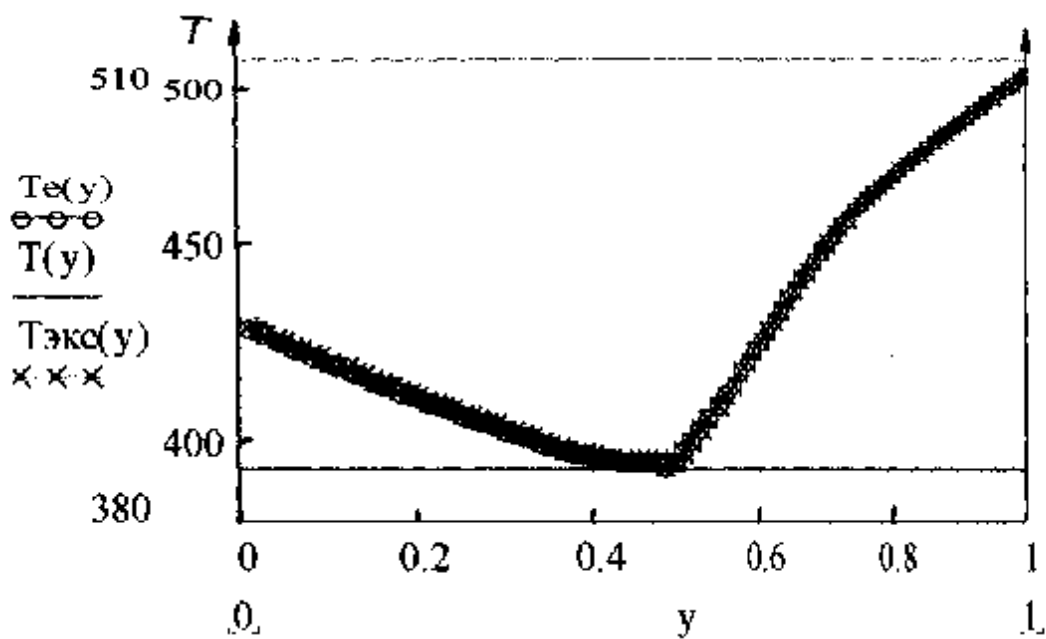


Рис.6. Расчетные ($T(y)$ К) и экспериментальные ($T_{экс}(y)$) температуры ликвидус системы индий - олово. $T(y)$ – температура эвтектики, y – атомная доля второго компонента.

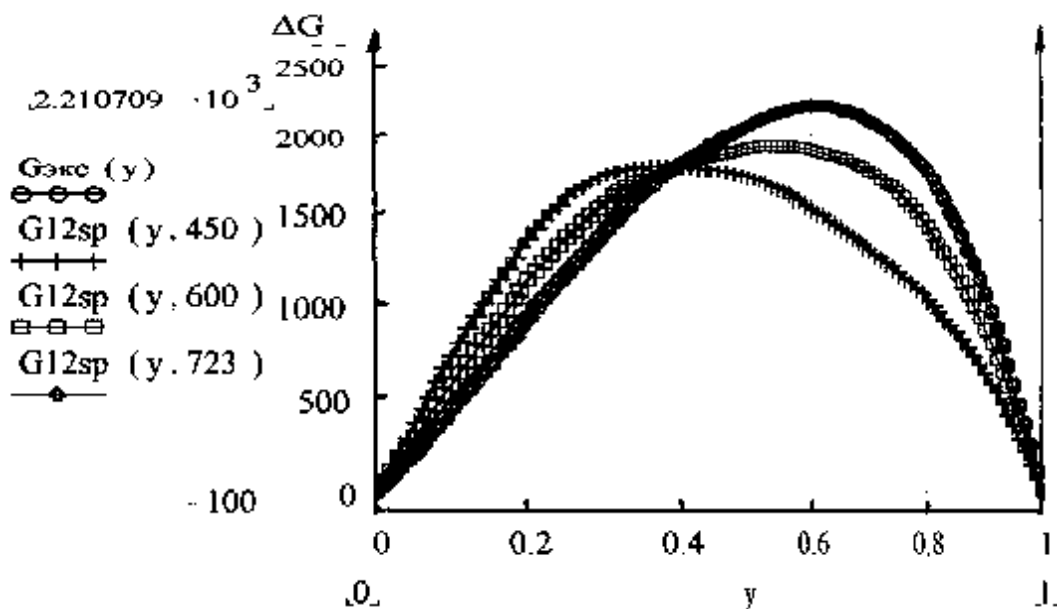


Рис.7. Рассчитанная ($G_{12sp}(y, T)$ Дж/моль) при различных температурах: 450, 600 и 723°К и экспериментальная ($G_{экс}(y)$) при 723 °К, избыточные энергии Гиббса (система кадмий - олово), y – атомная доля второго компонента.

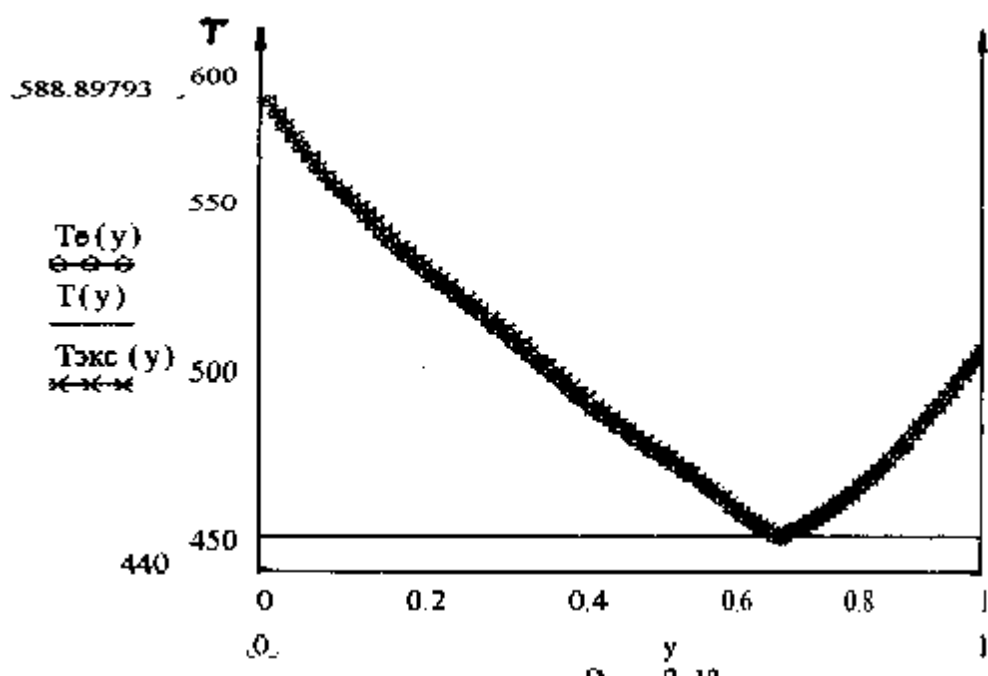


Рис.8. Расчетные ($T_0(y)$ К) и экспериментальные ($T_{экс}(y)$) температуры ликвидус системы кадмий - олово. $T(y)$ – температура эвтектики, y – атомная доля второго компонента.

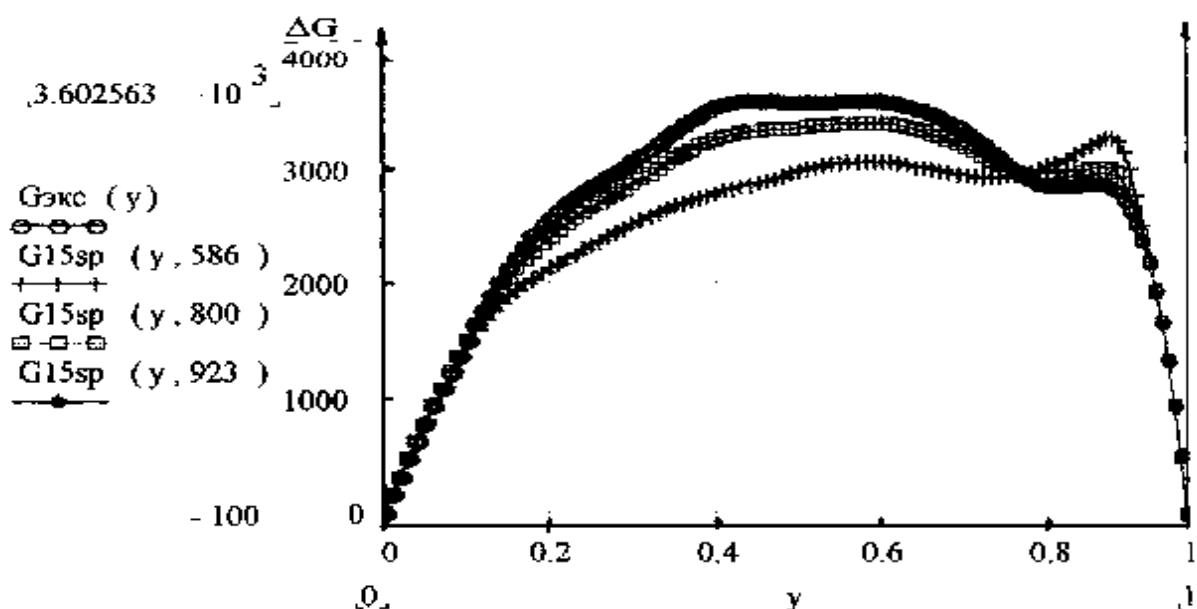


Рис. 9. Рассчитанная ($G_{15sp}(y, T)$ Дж/моль) при различных температурах: 586, 800 и 923К и экспериментальная ($G_{экс}(y)$) при 923К из фазового равновесия жидкость – жидкость избыточные энергии Гиббса. Система галлий – свинец.

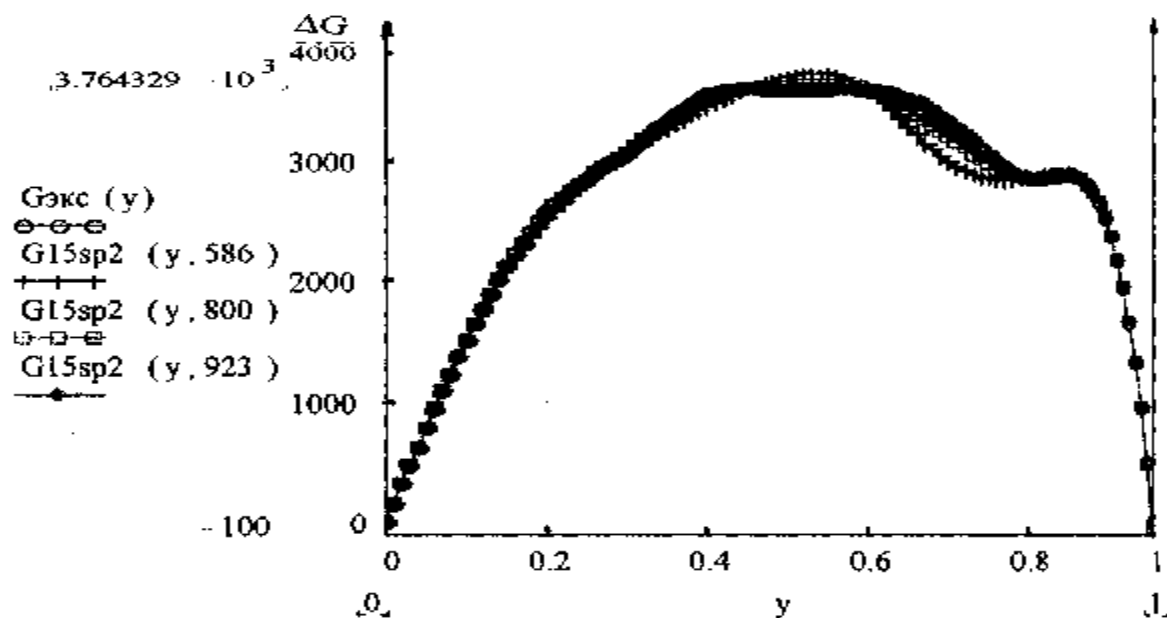


Рис. 10. Рассчитанная ($G_{15sp}(y,T)$) Дж/моль) при различных температурах: 586, 800 и 923К и экспериментальная ($G_{экс}(y)$) при 923К из фазового равновесия жидкость – твердое избыточные энергии Гиббса. Система галлий – свинец.

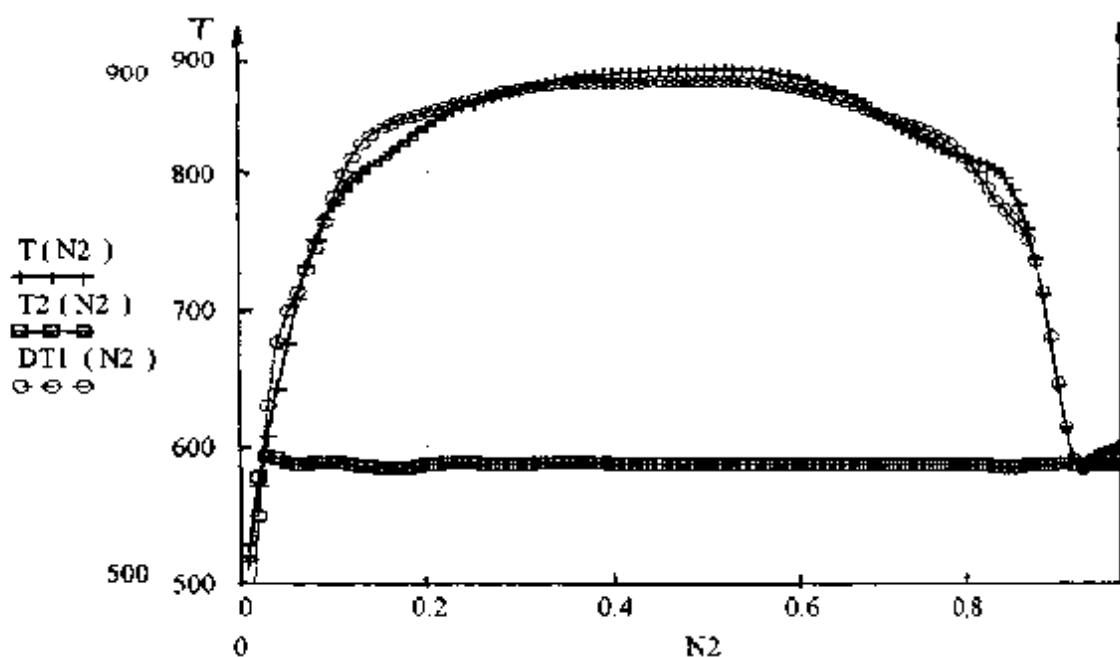


Рис.11. Температуры ликвидус системы галлий – свинец (К). Расчетные – $T(N_2)$ (граница раслаивания), $T_2(N_2)$ (линия монотектического равновесия), экспериментальные – $DT_1(N_2)$, N_2 – атомная доля второго компонента.

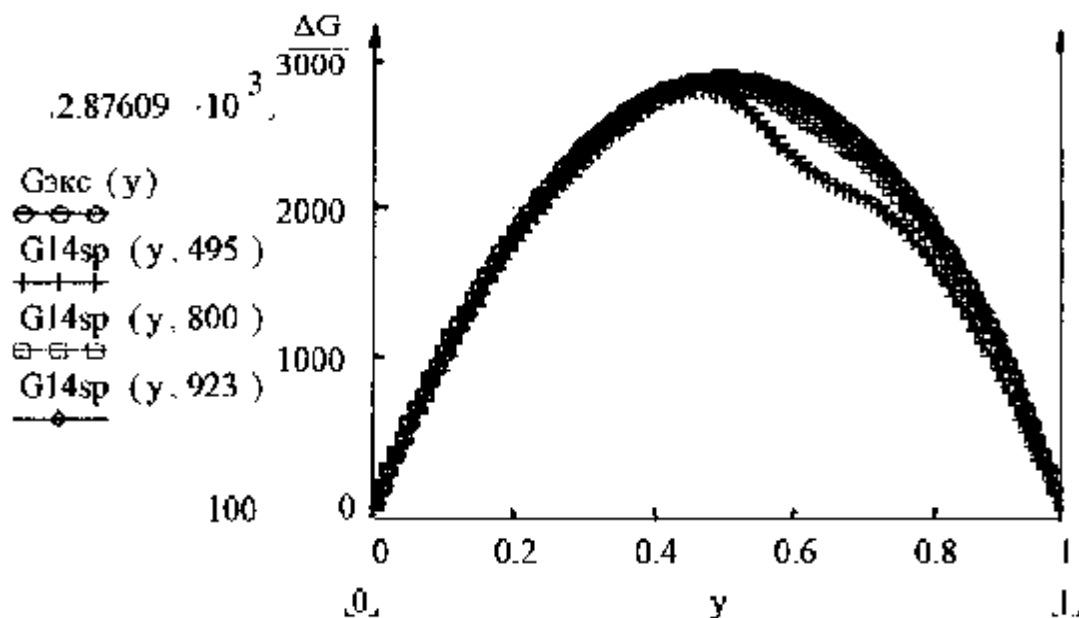


Рис.12. Рассчитанная ($G_{14\text{sp}}(y,T)$ Дж/моль) при различных температурах: 495, 800 и 923К и экспериментальная ($G_{\text{экc}}(y)$) при 923К из фазового равновесия жидкость – жидкость избыточные энергии Гиббса. Система галлий – висмут.

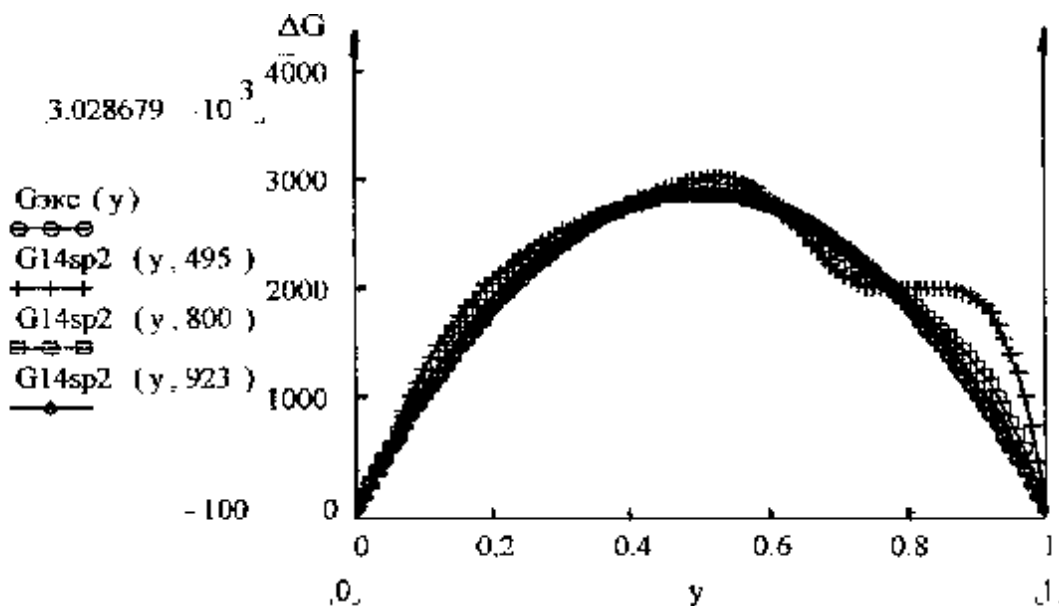


Рис. 13. Рассчитанная ($G_{14\text{sp}2}(y,T)$ Дж/моль) при различных температурах: 586, 800 и 923К и экспериментальная ($G_{\text{экc}}(y)$) при 923К из фазового равновесия жидкость – твердое избыточные энергии Гиббса. Система галлий – висмут.

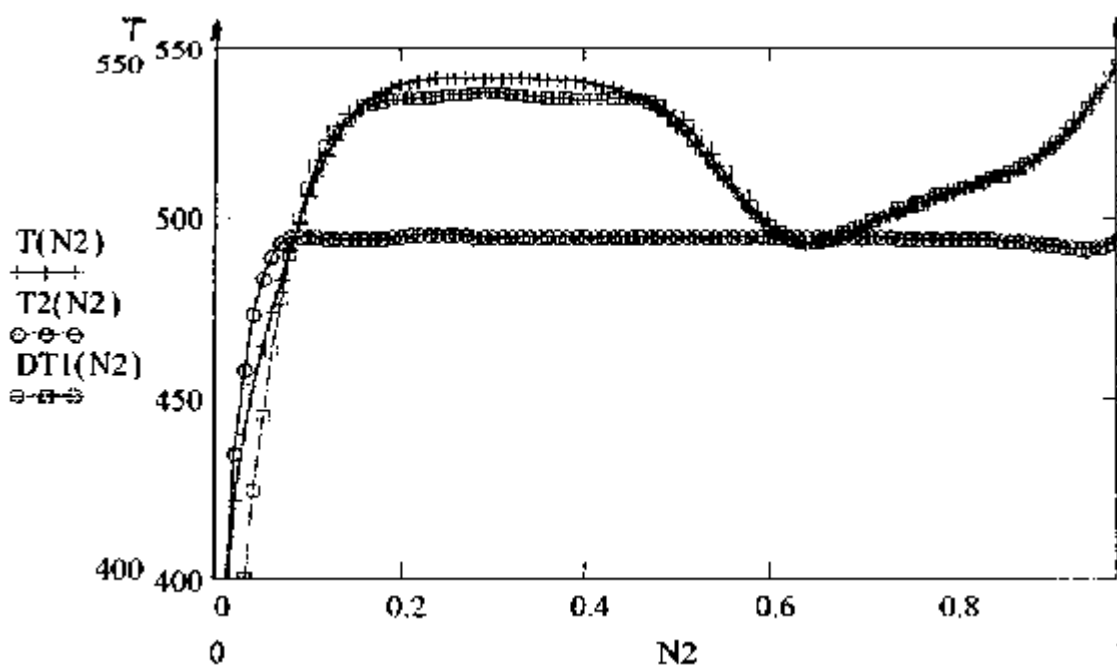


Рис.14. Температуры ликвидус системы галлий – висмут (К). Расчетные – $T(N_2)$ (граница расщепления), $T_2(N_2)$ (линия монотектического равновесия), экспериментальные – $DT_1(N_2)$, N_2 – атомная доля второго компонента.

Получено достаточно хорошее описание линий фазового равновесия в диаграммах с эвтектическим и монотектическим равновесием и экспериментальных термодинамических данных по двойным системам, что позволит рассчитывать трехкомпонентные системы лучше, чем по свойствам только чистых компонентов.

Литература

1. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия.- Металлургия, 1981.- 336 с.
2. Алексеев В.А. Охлаждение радиоэлектронной аппаратуры с использованием плавящихся веществ.- М.: Энергия, 1975.- 88 с.
3. Байбородин Ю.В. Основы лазерной техники.- Киев.: Вища школа, 1981.- 327 с.
4. Hultgren R., et. Al., Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, Amer.Soc. Metals Park, Ohio, 1963.- P. 963.
5. МATHCAD 6.0 PLUS. Финансовые, инженерные и научные расчеты в среде Windows 95/Перевод с англ.- М.: Информационно-издательский дом «Филинь», 1966.- 712 с.