

УДК 665.12.002.612.541.121.536.7

UDC 665.12.002.612.541.121.536.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДОЕ
ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ
ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ РАСЧЕТНЫМ
МЕТОДОМ**

**RESEARCH OF PHASE BALANCES OF
LIQUID-SOLID PENTONARY ALLOY
MATERIALS OF LOW-MELT METALS WITH
CALCULATING METHOD**

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

Dotsenko Sergey Pavlovich
Dr.Sci.Chem., associate professor
Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia

Арутюнян Маргарита Мкртычевна
к.х.н., доцент

Arutyunyan Margarita Mkrtychevna
Cand.Chem.Sci., assistant professor

Фурсина Ангелина Борисовна
к.х.н.

Fursina Angelina Borisovna
Cand.Chem.Sci.

Арустамова Ирина Сергеевна
к.х.н., с.н.с.
*Краснодарское военно-воздушное авиационное
училище летчиков, Краснодар, Россия*

Arustamova Irina Sergeevna
Cand.Chem.Sci., senior research worker
*Krasnodar air force military college for pilots,
Krasnodar, Russia*

Боровский Анатолий Борисович
к.т.н., доцент
*Филиал Санкт-Петербургского института
внешнеэкономических связей, экономики и права в
г. Краснодаре, Россия*

Borovsky Anatoliy Borisovich
Cand.Tech.Sci., assistant professor
*Krasnodar Branch of St. Petersburg Institute of
External Economic Links, Economics and Law, Russia*

Статья посвящена исследованию и разработке
метода расчета термодинамических данных и
фазовых диаграмм пятикомпонентных сплавов
легкоплавких металлов

The article is devoted to the research and working out
of calculation method of thermodynamic data and
phase diagrams of pentonary alloy materials of low-
melt

Ключевые слова: РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД,
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ,
ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ,
ПЯТИКОМПОНЕНТНЫЕ СПЛАВЫ,
ЛЕГКОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ, БАЗЫ ДАННЫХ

Keywords: CALCULATION METHOD,
THERMODYNAMIC DATA, PHASE DIAGRAMS,
PENTONARY ALLOY MATERIALS, LOW-MELT
METALS, DATA BASES

Объектом исследований являются приемы и методы прогнозирования физико-химических свойств материалов на основе пятикомпонентных сплавов легкоплавких металлов, расчетные и экспериментальные исследования монотектических сплавов с целью перспективного использования их в качестве теплоаккумулирующих материалов в системах термостабилизации узлов бортовых приборов.

В работе рассчитаны и экспериментально изучены составы и температуры плавления двух пятикомпонентных монотектических сплавов висмут – свинец – кадмий – олово – галлий и интерметаллид InBi

– свинец – кадмий – олово - галлий с изотермичным характером плавления и кристаллизации.

Эффективность разработанных материалов характеризуется перспективой их применения в малогабаритных устройствах термостабилизации.

Расчеты проводили по формально-математическим моделям зависимости парциальных и интегральных избыточных энергий Гиббса от состава и температуры с привлечением данных из диаграмм состояния и экспериментальных избыточных термодинамических характеристик двойных сплавов [1,2,3].

В данной работе показано хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных по термодинамическим данным температур ликвидус двойных диаграмм, что позволяет на основе этих данных рассчитывать избыточные термодинамические свойства пятикомпонентных сплавов. На рисунках 1,2 показаны расчетные и экспериментальные диаграммы эвтектического типа. На рисунках 3,4 показаны расчетные и экспериментальные диаграммы монотектического типа.

Условия, отвечающие фазовому равновесию многокомпонентных систем в случае отсутствия или с учетом приемлемой ошибки допущения отсутствия растворимости в твердом состоянии, содержат химические потенциалы всех компонентов, которые должны быть выражены через энергию Гиббса k -компонентной системы, выраженную в рамках принятого подхода через соответствующие энергии двойных систем.

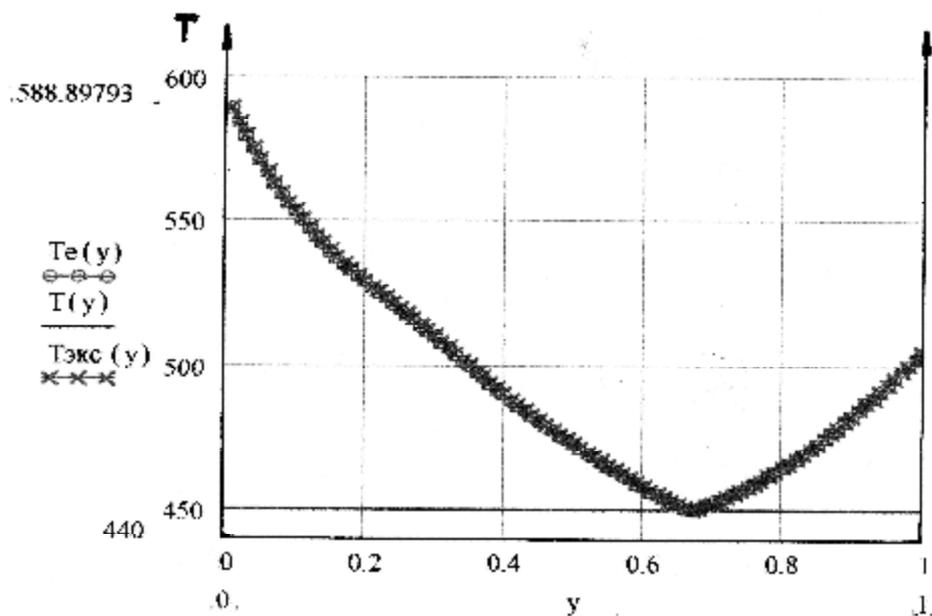


Рисунок 1. Температуры ликвидус системы Bi – Cd ($^{\circ}\text{K}$): $T_e(y)$ – расчетные, $T_{\text{экс}}(y)$ – экспериментальные, $T(y)$ – температура эвтектики, y – атомная доля второго компонента.

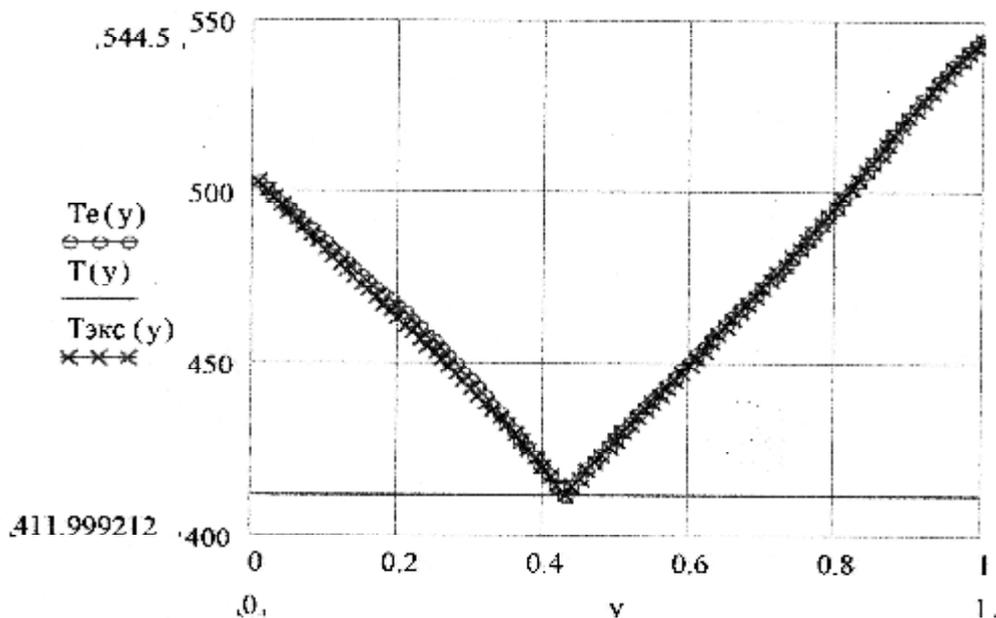


Рисунок 2. Температуры ликвидус системы Sn – Bi ($^{\circ}\text{K}$): $T_e(y)$ – расчетные, $T_{\text{экс}}(y)$ – экспериментальные, $T(y)$ – температура эвтектики, y – атомная доля второго компонента.

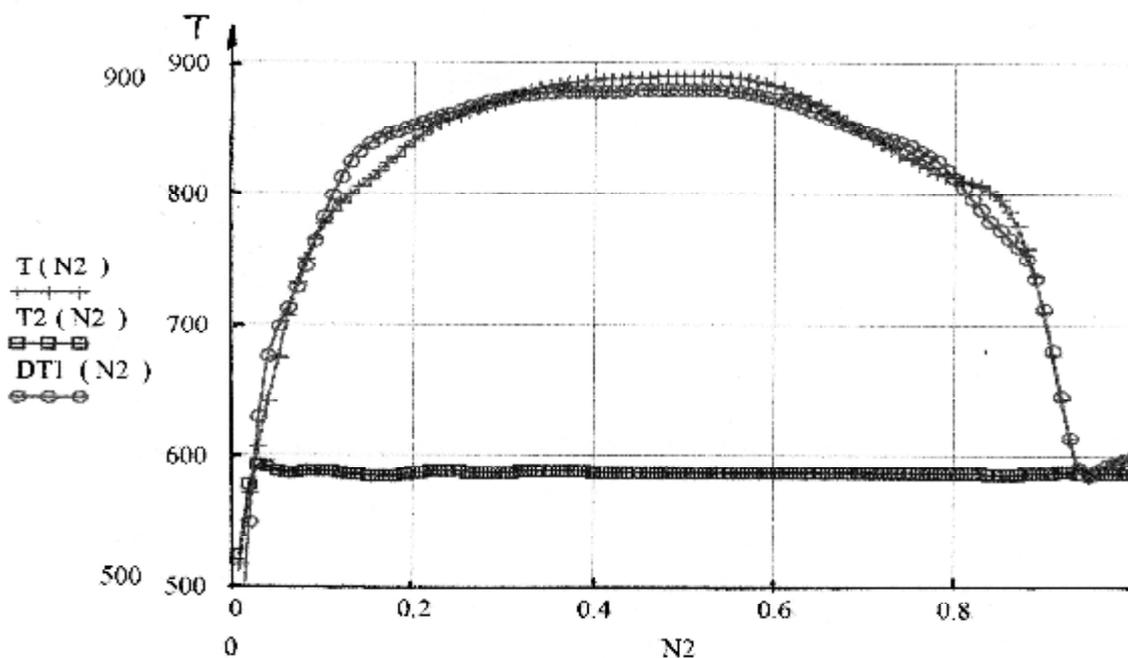


Рисунок 3. Температуры ликвидус системы Ga – Pb ($^{\circ}\text{K}$): расчетные - $T(N_2)$ – граница расщепления, $T_2(N_2)$ – линия монотектического равновесия, экспериментальные - $DT_1(N_2)$, - N_2 – атомная доля второго компонента.

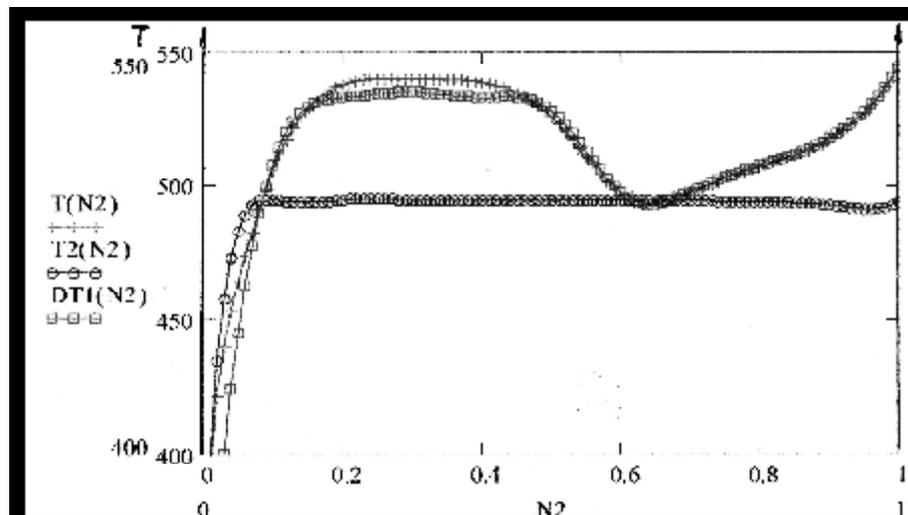


Рисунок 4. Температуры ликвидус системы Ga – Bi ($^{\circ}\text{K}$): расчетные - $T(N_2)$ – граница расщепления, $T_2(N_2)$ – линия монотектического равновесия, экспериментальные - $DT_1(N_2)$, - N_2 – атомная доля второго компонента.

Согласно работе [4], парциальную величину L_i экстенсивного свойства L (например, парциальную энергию Гиббса ΔG_i) можно представить следующим образом:

$$\Delta G_i = \Delta G + \frac{\partial \Delta G}{\partial N_i} \cdot (1 - N_i) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{K-1} \frac{\partial \Delta G}{\partial N_j} \cdot N_j \quad (1)$$

Это выражение для k-го компонента можно записать:

$$\Delta G_k = \Delta G - \sum_{j=1}^{K-1} \frac{\partial \Delta G}{\partial N_j} \cdot N_j \quad (2)$$

Избыточные парциальные энергии Гиббса ($\Delta G_i^{\text{изб}}$) многокомпонентной системы могут быть рассчитаны по формулам из интегральных энергий Гиббса.

Монотектические диаграммы состояния являются более сложными чем эвтектические, так как дополнительно к линиям равновесия жидкость-твердое на диаграмме имеются линии равновесия жидкость-жидкость. Расчетное установление границ области расслаивания способствует экономичному нахождению монотектической точки, поэтому представляет интерес предварительный анализ двойных и тройных диаграмм состояния.

Если область расслаивания накладывается на два поля, то через нее проходит одна из кривых вторичного выделения. В этом случае приходится иметь дело с монотектическим четырехфазным равновесием, которое может быть выражено схемой [5]:



Причем при отнятии теплоты от системы процесс идет направо, а при поглощении теплоты системой – налево. Это равновесие неинвариантное, так как в его осуществлении участвуют четыре фазы, поэтому в ходе этого процесса температура и концентрации жидких фаз остаются постоянными, и может измениться лишь число жидких и твердых фаз.

Диаграмма состояния представлена на рисунке 5 [5]. На диаграмме (см. рисунок 5) линия l_3d вторичного выделения компонентов А и С пересекает область гетерогенных жидких состояний bkc в точках d и f . Вдоль линии l_3d идет процесс $\text{Ж1} \leftrightarrow \text{A} + \text{C}$, а в точке d возникает вторая

жидкая фаза состава, определяемого точкой f , и начинается четырехфазный нонвариантный изотермический монотектический процесс $Ж1 \leftrightarrow A + C + Ж2$.

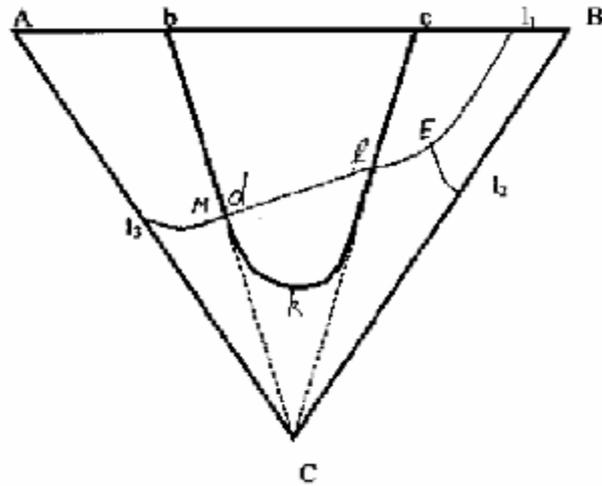


Рисунок 5 – Плоская диаграмма состояния тройной системы с простой эвтектикой, когда область расслаивания накладывается на два поля.

Точки d и f находятся на бинодали и одновременно на линии вторичных выделений. Внутри области расслаивания линия вторичных выделений становится коннодой, связывающей точки d и f , отвечающие растворам, равновесным с твердыми компонентами A и C . При продолжающемся отнятии теплоты количество первого жидкого слоя уменьшается, а количество фаз A , C и второго жидкого слоя увеличивается.

Процесс закончится, когда вся первая жидкая фаза будет израсходована. Затем происходит вторичное выделение тех же твердых фаз A и C , но уже из второго жидкого слоя ($Ж2 \leftrightarrow A + C$). Этот процесс идет по линии fE . Как и в случае системы без расслаивания, затвердевание заканчивается кристаллизацией тройной эвтектики в точке E : $Ж2 \leftrightarrow A + B + C$. Таким образом, в подобном типе диаграмм есть тройная монотектика в точке d , координаты которой желательно рассчитать как можно точнее, и сплавы, соответствующие монотектической точке, могут быть

использованы в качестве изотермически плавящихся тепловых аккумуляторов.

В изучаемом в данной работе сплаве следующие двойные системы образуют монотектики: свинец – галлий, висмут – галлий, кадмий – галлий. Данные по величине области расслаивания в этих диаграммах приведены в таблице 1 [1].

Таблица 1. Границы области расслаивания на монотектической горизонтали и температура критической точки области расслаивания

Система	Атомные доли первого компонента на границе области расслаивания	Температура критической точки, °К	Температура плавления монотектики, К ⁰
Pb – Ga	0,945.....0,024	873	588
Bi – Ga	0,616.....0,150	535	495
Cd - Ga	0,773.....0,275	567	555

Данные по величине области расслаивания приведенных двойных диаграмм показывают, что область расслаивания в системе Pb – Ga занимает практически все поле жидкого состояния, поэтому наиболее вероятно, что если в многокомпонентной системе присутствуют галлий и все три металла:

свинец, висмут и кадмий, то монотектическая точка многокомпонентной системы определяется характером только двойной системы Pb – Ga. Это упрощает вычислительные и экспериментальные процедуры.

Для расчета избыточных термодинамических свойств многокомпонентных систем обычно используют уравнение Колера (4) [4], которое дает хорошее совпадение с экспериментальными значениями.

Например, избыточную интегральную энергию Гиббса пятикомпонентной системы можно представить уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta G^{изб} = & (N_1 + N_2)^2 \cdot \Delta G^{изб}_{1,2} + (N_1 + N_3)^2 \cdot \Delta G^{изб}_{1,3} + (N_1 + N_4)^2 \cdot \Delta G^{изб}_{1,4} + \\ & + (N_1 + N_5)^2 \cdot \Delta G^{изб}_{1,5} + (N_2 + N_3)^2 \cdot \Delta G^{изб}_{2,3} + (N_2 + N_4)^2 \cdot \Delta G^{изб}_{2,4} + \\ & + (N_2 + N_5)^2 \cdot \Delta G^{изб}_{2,5} + (N_3 + N_4)^2 \cdot \Delta G^{изб}_{3,4} + (N_3 + N_5)^2 \cdot \Delta G^{изб}_{3,5} + (N_4 + N_5)^2 \cdot \Delta G^{изб}_{4,5} \end{aligned} \quad (4)$$

где $\Delta G^{изб}{}_{ij}$ – значения интегральных избыточных энергий Гиббса двойных систем при $N_i/(N_i + N_j)$ в системе ij [3].

Парциальные избыточные энергии Гиббса можно рассчитать по формулам (1) и (2), например, для первого и пятого компонентов:

$$\Delta G_1^{изб} = \Delta G^{изб} + (1 - N_1) \cdot \frac{\partial \Delta G^{изб}}{\partial N_1} - N_2 \cdot \frac{\partial \Delta G^{изб}}{\partial N_2} - N_3 \cdot \frac{\partial \Delta G^{изб}}{\partial N_3} - N_4 \cdot \frac{\partial \Delta G^{изб}}{\partial N_4} \quad (5)$$

$$\Delta G_5^{изб} = \Delta G^{изб} - N_1 \cdot \frac{\partial \Delta G^{изб}}{\partial N_1} - N_2 \cdot \frac{\partial \Delta G^{изб}}{\partial N_2} - N_3 \cdot \frac{\partial \Delta G^{изб}}{\partial N_3} - N_4 \cdot \frac{\partial \Delta G^{изб}}{\partial N_4}$$

(6)

Для расчета координат монотектической точки необходимо записать систему уравнений, отражающих условия равновесия химических потенциалов компонентов.

$$\left\{ \begin{array}{l} RT \ln N_1 + \Delta G_1^{изб} = -\Delta H_1^{пл} + T \cdot \frac{\Delta H_1^{пл}}{T_1^{пл}} \\ RT \ln N_2 + \Delta G_2^{изб} = -\Delta H_2^{пл} + T \cdot \frac{\Delta H_2^{пл}}{T_2^{пл}} \\ RT \ln N_3 + \Delta G_3^{изб} = -\Delta H_3^{пл} + T \cdot \frac{\Delta H_3^{пл}}{T_3^{пл}} \\ RT \ln N_4 + \Delta G_4^{изб} = -\Delta H_4^{пл} + T \cdot \frac{\Delta H_4^{пл}}{T_4^{пл}} \\ RT \ln N_5 + \Delta G_5^{изб} = -\Delta H_5^{пл} + T \cdot \frac{\Delta H_5^{пл}}{T_5^{пл}} \\ \Delta G_1^{изб} = \Delta G_1^{изб} \\ \Delta G_2^{изб} = \Delta G_2^{изб} \\ \Delta G_3^{изб} = \Delta G_3^{изб} \\ \Delta G_4^{изб} = \Delta G_4^{изб} \\ \Delta G_5^{изб} = \Delta G_5^{изб} \end{array} \right. \quad (7)$$

где $\Delta G_i^{изб}$, $\Delta G_i^{изб}$ парциальные избыточные энергии Гиббса компонентов на границе расслаивания, $\Delta H_i^{пл}$ (Дж/моль), $T_i^{пл}$ (°К) теплоты и

температуры плавления чистых компонентов, T – температура (K^0), $\Delta G_i^{изб}$ – парциальная избыточная энергия Гиббса компонента в смеси.

Экспериментально температуры монотектик были определены методом дифференциально-сканирующей микрокалориметрии [6]. Результаты расчетов и экспериментального исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные данные по составу и температуре плавления монотектических сплавов

Содержание компонентов сплава, масс.%	Температура плавления, $^0K(^0C)$	Источник данных
46,8Bi – 24,7Pb – 8,8Cd – 15,1Sn – 4,6Ga	340,2(67,2)	Эксперимент
47,3Bi – 22,8Pb – 9,4Cd – 18,3Sn – 2,2Ga	343,5(70,5)	Расчет
58,0InBi – 23,8Pb – 6,4Cd – 8,3Sn – 3,5Ga	314,4(41,4)	Эксперимент
57,2InBi – 24,4Pb – 7,1Cd – 8,0Sn – 3,3Ga	311,6(38,6)	Расчет

Совпадение расчетных и экспериментальных величин вполне удовлетворительное.

Таким образом, на примере 5-компонентных систем монотектических сплавов легкоплавких металлов показана возможность расчета фазовых диаграмм по термодинамическим данным двойных систем.

Список литературы

1. Хансен М., Структуры двойных сплавов/ М. Хансен, К. Андерко// М.: Металлургиздат, 1962.- Т.1,2.- 1488 с.
2. Haltgren R., et. Al., Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, Amer. Soc. Metals Park, Ohio, 1963.- P. 963
3. Доценко С.П., Арустамова И.С., Лепеха А.В., Фурсина А.Б. Исследование фазовых равновесий жидкость-твердое 2-х компонентных сплавов легкоплавких металлов на основе баз термодинамических данных. Политематический научный сетевой электронный журнал КубГАУ. ej.kubagro.ru. №27(03), март, 2007. Идентиф. № ИНФОРМрегистра: 0420700120075.
4. Глазов В.М., Химическая термодинамика и фазовые равновесия/ В.М. Глазов, Л.М. Павлова// М.: Металлургия, 1981.- 336 с.
5. Аносов, В.Л. Основы физико-химического анализа / В.Л. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков// М.: Наука, 1976. – 686 с.

6. Боровская, Л. В., Данилин, В. Н., Доценко С. П. Прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентных системах легкоплавких металлов. Тезисы докладов. □ □Всероссийская научная конференция. «Химия многокомпонентных систем на рубеже XXI века». 2002, Махачкала – С.56-58