

УДК 665.12.002.612.541.121.536.7

UDC 665.12.002.612.541.121.536.7

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

**RESEARCH OF PHASE BALANCES LIQUID-  
SOLID OF TERNARY ALLOY MATERIALS  
OF LOW-MELT METALS BY CALCULATING  
METHOD**

Доценко Сергей Павлович  
д. х. н., доцент

Dotsenko Sergei Pavlovich  
Dr. Sci. Agr., assistant professor

*Кубанский государственный аграрный  
университет, Краснодар, Россия*

*Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia*

Арустамова Ирина Сергеевна  
к. х. н., с. н. с.

Arustamova Irina Sergeevna  
Cand. Agr. Sci., senior research worker

Арутюнян Маргарина Мкртычевна  
к. х. н., доцент

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

Липеха Алексей Викторович  
соискатель

Lipekha Alexey Viktorovich  
post-graduate student

Фурсина А.Б.  
соискатель

Fursina A.B.  
post-graduate student

*Краснодарское военно-воздушное авиационное  
училище летчиков, Краснодар, Россия*

*Krasnodar air force military college for pilots,  
Krasnodar, Russia*

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

Article is devoted to the research and working out of calculation method of thermodynamic data and phase diagrams of ternary alloy materials of low-melt metals with the use of data bases known in literature.

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

Key words: CALCULATION METHOD, THERMODYNAMIC DATA, PHASE DIAGRAMS, TERNARY ALLOY MATERIALS, LOW-MELT METALS, DATA BASES.

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 к-компонентной системы, выраженную в рамках принятого подхода через соответствующие энергии двойных систем.

Согласно работе [1], парциальную величину  $L_i$  экстенсивного свойства

L можно представить следующим образом.

Пусть L относится к одному молю смеси, состоящей из  $n_1, n_2, \dots, n_k$  молей компонентов. Тогда, по определению парциального свойства [1], можно записать:

$$L_i = \partial / \partial n_i (L \sum_{j=1}^k n_j) = L + \partial L / \partial n_i \sum_{j=1}^k n_j \quad (1)$$

Пусть L выражено в мольных долях компонентов, т.е.

$$x_i = n_i / \sum_{j=1}^k n_j \quad (2)$$

Тогда L является функцией от k-1 независимых аргументов, поскольку один из них определяется из условия  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ . Будем считать, что таким зависимым аргументом является мольная доля k-го компонента.

Вычислим производную  $\partial L / \partial n_i$  как производную от сложной функции:

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = \frac{\partial L}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial n_i} + \frac{\partial L}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial n_i} + \dots + \frac{\partial L}{\partial x_{k-1}} \frac{\partial x_{k-1}}{\partial n_i} \quad (3)$$

С учетом (2) получаем

$$\frac{dx_i}{dn_j} = \begin{cases} \frac{1}{(\sum_{i=1}^k n_i)^2}, & \text{если } i = j \\ \frac{1}{\sum_{i=1}^k n_i} - \frac{n}{(\sum_{i=1}^k n_i)^2}, & \text{если } i \neq j \end{cases} \quad (4)$$

Подставляя (3) в (1), с учетом (4) получаем:

$$\bar{L}_i = L + \frac{\partial L}{\partial x_i} (1 - x_i) - \sum_{j=1}^{k-1} \frac{\partial L}{\partial x_j} x_j \quad (5)$$

Запишем это выражение для k-го компонента:

$$\bar{L}_x = L - \sum_{j=1}^{k-1} \frac{\partial L}{\partial x_j} x_j \quad (6)$$

В уравнении член  $\frac{\partial L}{\partial x_1}(1-x_1)$  отсутствует в силу принятой независимости  $L$  от  $x_1$ . Вычитая уравнение (5) из (6), получаем:

$$\bar{L}_j - \bar{L}_x = \frac{\partial L}{\partial x_1} \quad (7)$$

Полагая  $L$  свободной энергией Гиббса, уравнение (7) перепишем в виде:

$$\mu_i - \mu_k = \partial G / \partial x_i \quad (8)$$

что совпадает с полученным с помощью уравнения Гиббса – Дюгема уравнением в работе [1].

В нашем конкретном случае парциальные избыточные энергии Гиббса компонентов в тройной системе рассчитываем по уравнениям [2]:

$$\begin{aligned} G_1(y_1, y_2, y_3, t) &= G_{123}(y_1, y_2, y_3, t) + (1 - N_1) \cdot \partial G_{123} / \partial N_1 - N_2 \cdot \partial G_{123} / \partial N_2; \\ G_2(y_1, y_2, y_3, t) &= G_{123}(y_1, y_2, y_3, t) + (1 - N_2) \cdot \partial G_{123} / \partial N_2 - N_1 \cdot \partial G_{123} / \partial N_1; \\ G_3(y_1, y_2, y_3, t) &= G_{123}(y_1, y_2, y_3, t) - N_1 \cdot \partial G_{123} / \partial N_1 - N_2 \cdot \partial G_{123} / \partial N_2; \end{aligned} \quad (9)$$

Для расчета избыточных термодинамических свойств многокомпонентных систем обычно используют уравнение Колера [3], которое дает хорошее согласование с экспериментальными значениями, поэтому оно было использовано в данной работе.

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

$$\Delta G_{123} = (N_1 + N_2)^2 \Delta G_{12} + (N_1 + N_3)^2 \Delta G_{13} + (N_2 + N_3)^2 \Delta G_{23} \quad (10)$$

где  $\Delta G_{ij}$  значения интегральных избыточных энергий Гиббса двойных систем при  $y_i = N_i / (N_i + N_j)$  в системе  $i-j$ ;

в принятой нами системе обозначений их можно представить [2]:

$$G_{ijsp}(y,t) = (1-y) \cdot gN_{ijsp}(y,t) + y \cdot gM_{ijsp}(y,t), \quad (11)$$

где  $y$  – атомная доля второго компонента в двойных системах.

Подставим соответствующие значения, с учетом того, что сумма атомных долей компонентов в тройной системе  $N_1+N_2+N_3=1$ , раскроем скобки и получим:

$$\begin{aligned} \Delta G_{123}(y_1, y_2, y_3, t) = & (N_1 + N_2) \cdot (N_1 \cdot gN_{12sp}(y_1, t) + N_2 \cdot gM_{12sp}(y_1, t)) + \\ & + (1 - N_2) \cdot (N_1 \cdot gN_{13sp}(y_2, t) + (1 - N_1 - N_2) \cdot gM_{13sp}(y_2, t)) + \\ & + (1 - N_1) \cdot (N_2 \cdot gN_{23sp}(y_3, t) + (1 - N_1 - N_2) \cdot gM_{23sp}(y_3, t)), \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \text{где } y_1 = N_2 / (N_1 + N_2); \quad y_2 = (1 - N_1 - N_2) / (1 - N_2); \\ y_3 = (1 - N_1 - N_2) / (1 - N_1). \end{aligned}$$

В эвтектических системах линию ликвидус находят из равенства химических потенциалов жидкой и твердой фаз [1]. Уравнение линии ликвидус запишем в виде:

$$RT \ln N_i + \Delta G_i(N_i, T) = - \Delta H_i^{пл} + T \Delta H_i^{пл} / T_i^{пл}, \quad (13)$$

где  $N_i$  – атомная доля,  $\Delta G_i(N_i, T)$  – избыточная парциальная энергия Гиббса,  $\Delta H_i^{пл}$ ,  $T_i^{пл}$  – энтальпия и температура плавления  $i$ -го компонента.

Например, для тройной системы линии ликвидус находят из равенства химических потенциалов жидкой и твердой фаз [2]. Систему уравнений линий ликвидус в поле каждого компонента представим в виде:

$$\begin{aligned} RT \ln N_1 + G_1(y_1, y_2, y_3, t) &= - \Delta H_1^{пл} + T \Delta H_1^{пл} / T_1^{пл} \\ RT \ln N_2 + G_2(y_1, y_2, y_3, t) &= - \Delta H_2^{пл} + T \Delta H_2^{пл} / T_2^{пл} \\ RT \ln N_3 + G_3(y_1, y_2, y_3, t) &= - \Delta H_3^{пл} + T \Delta H_3^{пл} / T_3^{пл} \end{aligned} \quad (14)$$

Вычисление координат эвтектики реальных растворов сводится к решению системы уравнений (14) относительно  $T$  и  $N_i$  [1].

Расчет диаграмм состояния тройных систем легкоплавких металлов является этапом разработки многокомпонентных эвтектических сплавов, которые могут быть использованы как ТАМ. Экспериментальное построение

диаграммы состояния тройной системы требует проведения значительного количества измерений методом ДТА, которые можно с удовлетворительной точностью заменить расчетными данными.

Расчет диаграммы состояния тройных систем полезен, по нашему мнению, в связи с тем, что для разработки многокомпонентных ТАМ достаточны полуколичественные данные по всей диаграмме, а область эвтектики или монотектики может быть уточнена экспериментальными методами. Таким образом, значительно уменьшается объем экспериментальных исследований многокомпонентных систем.

В данной работе вычислены термодинамические свойства и диаграммы состояния двух эвтектических систем: галлий – олово – цинк и галлий – индий – цинк. В таблицах 1, 2 представлены избыточные интегральные энергии Гиббса и температуры ликвидуса: экспериментальные [3], рассчитанные по параметрам чистых компонентов [3] и по методике, приведенной в данной работе.

**Таблица 1 – Рассчитанный и экспериментальный интегральный избыточный изобарный потенциал ( $\Delta G^{изб}$ ) при 763 К, кДж/моль в трех разрезах системы галлий – цинк – олово**

$$N_{Ga} : N_{Sn} = 1 : 4$$

$N_{Zn}$	Эксперимент [3]	Расчет [3]	% отклонения [3]	Расчет по нашей методике	% отклонения по нашей методике
1	2	3	4	5	6
0,1	0,963	1,116	15,89	0,956	-0,7
0,2	1,080	1,614	49,40	1,080	0,0
0,3	1,340	2,019	50,67	1,320	-1,7

0,4	1,465	2,313	57,88	1,410	-3,8
0,5	1,507	2,563	70,07	1,420	-6,0
0,6	1,507	2,626	74,25	1,320	-13,4
0,7	1,423	2,227	56,50	1,217	-25,6
0,8	1,172	1,685	43,77	0,905	-25,6
0,9	0,670	0,745	26,22	0,620	-7,8

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
$N_{Ga} : N_{Sn} = 1 : 1$					
0,1	1,130	1,072	-15,13	1,180	4,3
0,2	1,340	1,785	33,13	1,590	17,1
0,3	1,465	2,154	47,03	1,740	17,2
0,4	1,549	2,230	43,96	1,850	18,0
0,5	1,549	2,236	44,35	1,860	18,2
0,6	1,465	2,215	51,17	1,640	11,3
0,7	1,402	2,122	51,35	1,330	-5,1
0,8	1,090	1,502	37,80	0,920	-17,0
0,9	0,554	0,671	23,34	0,470	-15,7

**Таблица 2 – Рассчитанные и экспериментальные температуры ликвидуса в трех разрезах системы галлий – цинк – индий,  $N_{Ga} : N_{In} = 1 : 3$ . Температура ликвидуса, °C**

$N_{Zn}$	Эксперимент [3]	Расчет [3]	$\Delta t$ отклонения [3]	Расчет по нашей методике	$\Delta t$ отклонения по нашей методике
0,1	172	160	-12	167	-5
0,2	236	190	-46	238	2
0,3	279	300	21	284	5

0,4	304	325	21	312	8
0,5	324	335	11	328	4
0,6	341	340	-1	343	-1
0,7	354	350	-4	351	-3
0,8	366	360	-6	365	-1
0,9	386	375	11	379	-7

Температуры ликвидуса, рассчитанные по методике, приведенной в данной работе, достаточно близки к экспериментальным.

Составы и температуры плавления эвтектических сплавов, рассчитанные с использованием данных фазовых равновесий двойных систем, находятся в околоэвтектических областях, что существенно сокращает последующее экспериментальное уточнение состава эвтектик.

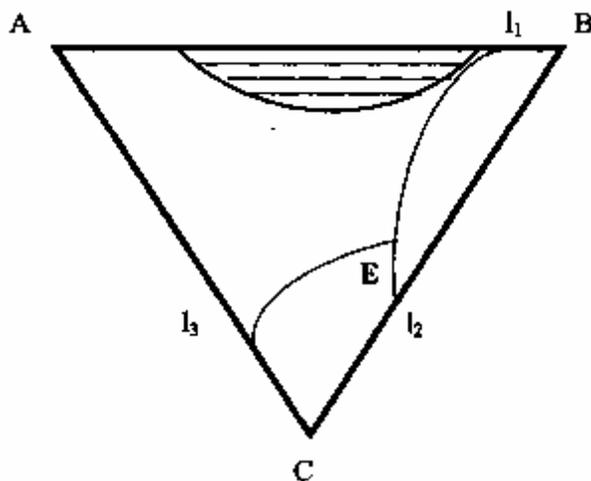
Галлий образует области расщепления в двойных системах с кадмием, висмутом, свинцом, таллием и ртутью. Для определения областей расщепления по данным для чистых компонентов в работе [3] рассчитывали парциальные избыточные энергии Гиббса жидких сплавов. По ним были рассчитаны области расщепления в двойных системах галлия со свинцом, таллием, висмутом, кадмием и ртутью. Полученные результаты качественно отражают фазовые равновесия жидкость – жидкость в этих системах, хотя количественные результаты не удовлетворительны.

В работе [4] рассмотрена возможность расчета формы купола расщепления в двойных системах на основании разных представлений энтальпии и энтропии смешения: через атомные, объемные и поверхностные доли. Учет различия атомных объемов позволяет объяснить асимметрию купола расщепления. На этой основе рассчитаны линии расщепления в системах Ga – Cd и Fe – Sn (согласие с опытом неудовлетворительное). Для оценки уровней избыточной свободной энергии при парных взаимодействиях, необходимых для построения модели, использовали

известные данные по трем двойным системам. Адекватность полученной модели проверяли реконструкцией двойной системы Cd – Zn, показавшей достаточную точность расчетных методов. Получены кривые относительного изменения свободной энергии смешения для сплавов системы Pb – Zn при 714, 805 и 877 К. Сопоставление расчетных кривых свободной энергии смешения при указанных температурах с экспериментальными данными по тройной системе указывает на удовлетворительное их соответствие.

Для тройных систем следует различать два варианта: область расслаивания может лежать целиком в поле одного компонента или в двух полях, т.е. пересекаться с пограничной кривой. На рисунке 1 изображена плоская диаграмма для первого варианта [5].

На рисунке 1 заштрихованной является область расслаивания,  $I_1$  – эвтектическая точка в системе А–В,  $I_2$  – эвтектическая точка в системе В–С,  $I_3$  – эвтектическая точка в системе В–С, Е – точка тройной эвтектики. В подобном типе диаграмм состояния монотектический процесс моновариантный, неизотермический, поэтому для целей аккумуляции тепла и термостатирования тепловыделяющих элементов приборов такие сплавы не подходят.



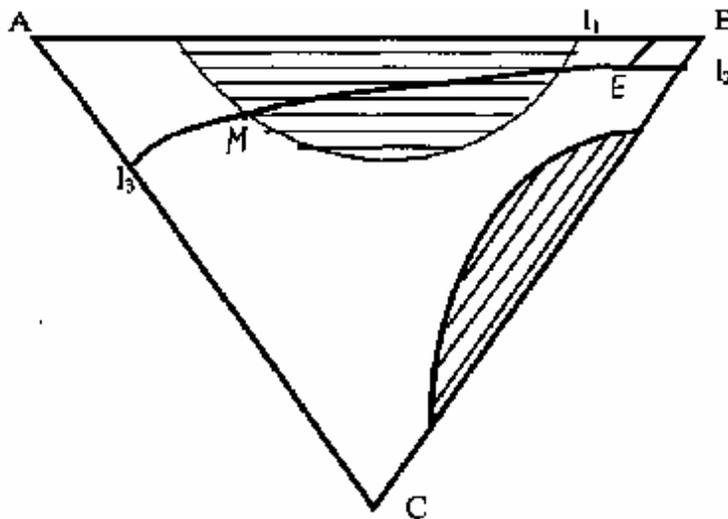


пересекает область гетерогенных жидких состояний  $bkc$  в точках  $d$  и  $f$ . Вдоль линии  $l_3d$  идет процесс  $Ж_1 \leftrightarrow A + C$ , а в точке  $d$  возникает вторая жидкая фаза состава, определяемого точкой  $f$ , и начинается четырехфазный неинвариантный изотермический монотектический процесс  $Ж_1 \leftrightarrow A + C + Ж_2$ .

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 ( $Ж_2 \leftrightarrow A + C$ ).

Этот процесс идет по линии III. Как и в случае системы без расслаивания, затвердевание заканчивается кристаллизацией тройной эвтектики в точке  $E$ :  $Ж_2 \leftrightarrow A + B + C$ . 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.

Существует вариант диаграмм состояния с тремя компонентами, когда два компонента образуют монотектики с третьим компонентом (рисунок 3).



**Рисунок 3 – Плоская диаграмма состояния тройной системы, когда имеются две области расслаивания**

Искомая точка d тройной монотектики будет определяться двойной системой с большим куполом расслаивания.

В нашей работе была исследована возможность расчета координат монотектической точки в многокомпонентных сплавах [5].

Для монотектической точки можно записать систему уравнений:

$$\begin{cases} \Delta \mu_1^I = \Delta \mu_1^S \\ \Delta \mu_1^{II} = \Delta \mu_1^{II} \\ \Delta \mu_2^{II} = \Delta \mu_2^{II} \end{cases} \quad (16)$$

Монотекгическая точка расположена всегда ближе к тугоплавкому компоненту [5] (компонент А (1) на рисунке 3). Поэтому, решая систему уравнений (16) относительно  $N_1^I, N_1^{II}, N_1$ , можно определить точку пересечения кривых 1М и КМ, т. е. координаты монотектической точки.

В изучаемых нами сплавах следующие двойные системы образуют монотектики: свинец – галлий, висмут – галлий и кадмий – галлий. Данные по

величине области расслаивания в этих системах приведены в таблице 3 [6].

**Таблица 3 – Границы области расслаивания на монотектической горизонтали и температура критической точки области расслаивания**

Система	Атомные доли первого компонента на границах области расслаивания	Температура критической точки, К	Температура монотектики, К
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.

Для расчета координат монотектической точки в тройной системе, например Pb – Bi – Ga (1 – 2 – 3), можно записать следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \Delta\mu_1^l = \Delta\mu_1^s; \\ \Delta\mu_2^l = \Delta\mu_2^s; \\ \Delta\mu_3^l = \Delta\mu_3^s; \\ \Delta\mu_1^r = \Delta\mu_1^m; \\ \Delta\mu_2^r = \Delta\mu_2^m, \end{cases} \quad (17)$$

Или, согласно принятой нами модели изобарно-изотермического потенциала:

$$\begin{cases} RT \ln N_1 + \Delta G_1^{изб} = - \Delta H_1^{пл} + T \Delta H_1^{пл} / T_1^{пл}; \\ RT \ln N_2 + \Delta G_2^{изб} = - \Delta H_2^{пл} + T \Delta H_2^{пл} / T_2^{пл}; \\ RT \ln N_3 + \Delta G_3^{изб} = - \Delta H_3^{пл} + T \Delta H_3^{пл} / T_3^{пл}; \\ \Delta G_1^{изб} = \Delta G_1^{изб}, \\ \Delta G_2^{изб} = \Delta G_2^{изб}, \end{cases} \quad (18)$$

где  $\Delta G_i^{изб}$  и  $\Delta G_i^{изб}$  - парциальные изобарно-изотермические потенциалы на границах расслаивания; им соответствуют мольные доли компонентов  $N_i'$  и  $N_i''$  на границах области расслаивания.

Совместное решение такой системы уравнений относительно  $N_1, N_2, N_3, N_1', N_2''$  и  $T$ , с учетом  $N_1 + N_2 + N_3 = 1$ , дает координаты монотектической точки.

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 более экономному нахождению монотектической точки. Поэтому представляет интерес расчет линий ликвидуса в тройных диаграммах с различной величиной области расслаивания.

Данные по температурам ликвидуса разрезов диаграммы состояния галлий – цинк – свинец приведены в таблице 4.

**Таблица 4 – Температуры ликвидуса (°C) экспериментальные ( $t_{эксп}$ ) и расчетные ( $t_{расч}$ ) сплавов системы галлий – цинк – свинец. Концентрация компонентов в массовых долях ( $X_i$ ). Отклонение расчетной температуры от экспериментальной, рассчитанной для наших данных ( $\Delta t$ )**

$X_{Pb}$	$X_{Ga} : X_{Zn} = 12 : 13$			$X_{Ga} : X_{Zn} = 33 : 17$		
	$t_{эксп}$	$t_{расч}$	$\Delta t$	$t_{эксп}$	$t_{расч}$	$\Delta t$
0,1	245	265	20	295	290	-5

0,2	310	287	-23	350	339	-11
0,3	335	318	-17	455	438	17
0,4	350	349	-1	510	487	-23
0,5	360	379	19	550	535	-15
0,6	360	367	7	575	568	-7
0,7	355	370	15	575	593	18
0,8	345	358	13	455	574	19
0,9	335	342	7	487	517	30

Экспериментальные и расчетные данные подтверждают хорошую сходимость по температуре ликвидуса.

#### Список литературы

1. Глазов, В.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В.М. Глазов, Л.М. Павлова. – Металлургия, 1981. – 336 с.
2. Доценко, С.П. Исследование фазовых равновесий жидкость – твердое 2-компонентных сплавов легкоплавких металлов на основе баз термодинамических данных / С.П. Доценко, И.С. Арустамова, А.В. Лепеха, А.Б. Фурсина // Эл. журнал. [www/ej.kubagro.ru](http://www/ej.kubagro.ru). № 27(03), март, 2007. Идентиф. № ИНФОРМрегистра: 0420700120075. 1 п. л.
3. Данилин В.Н. Физико-химические основы создания галлийсодержащих тепловых аккумуляторов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Краснодар, 1982. – 34 с.
4. Gluck R., Preddel B. Thermodynamiks of the decomposition of liquid alloys//Eff. Gravity solidification Immiscible Alloys Proc. RIT/ESA/SSC Workskop, 18 – 20. – Jar. – 1984. – Paris. –1984. – P.13–23.
5. Аносов, В.Л. Основы физико-химического анализа / В.Л. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 686 с.
6. Элиот Р.П. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1970. – Т. 1. – 455 с., – Т. 2. – 472 с.

