
ЗАТВЕРДЖЕННЯ СПЛАВІВ

УДК 669.017.11:536.46

В. В. Христенко, Л. Г. Омелько*

Национальный технический университет Украины «КПИ им. Игоря Сикорского»,
Киев

*Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ ПО РАВНОВЕСНЫМ СОСТАВАМ ФАЗ

Продемонстрирована методика определения температурно-концентрационных зависимостей свободных энергий фаз по их равновесным составам при различных температурах.

Ключевые слова: свободная энергия, параметр стабильности решетки, энтальпия, диаграмма состояния, параметр взаимодействия.

Продемонстровано методику визначення температурно-концентраційних залежностей вільних енергій фаз за їх рівноважними складами при різних температурах.

Ключові слова: вільна енергія, параметр стабільності ґратки, ентальпія, діаграма стану, параметр взаємодії.

It is demonstrated the method of determining the temperature-concentration dependences of free energy phases of their equilibrium composition at different temperatures.

Keywords: free energy, lattice stability parameter, enthalpy, phase diagram, interaction parameter.

Моделирование процессов охлаждения и кристаллизации металла в литевой форме требует знания аналитических выражений для температурных зависимостей тепловых эффектов. Для многокомпонентных систем в литературных источниках обычно приводятся лишь усредненные данные о теплоемкостях и теплотах кристаллизации некоторых сплавов. А для получения функциональных зависимостей тепловых эффектов от температуры конкретных сплавов необходимы трудоемкие экспериментальные исследования. В то же время, изменения энтальпии при охлаждении (нагревании) сплавов можно определить по данным о температурно-концентрационных зависимостях свободных энергий фаз [1, 2]. Однако для многих металлических систем такие сведения не являются общедоступными. Тем не менее, в литературных источниках имеется обширный массив данных о равновесных составах фаз при различных температурах. Поэтому целью данной работы была разработка методики определения температурно-концентрационных зависимостей свободных энергий фаз по данным об их равновесных составах.

Затвердевание сплавов

В основу алгоритма расчета положен тот факт, что координаты точек, лежащих на линиях, ограничивающих двухфазные области диаграммы состояния (например, на линиях солидус и ликвидус), должны, при данной температуре, попарно удовлетворять условие равенства парциальных молярных свободных энергий компонентов в соответствующих фазах [3, 4]:

$$\begin{cases} G(y, T) - y \cdot dG(y, T) / dy = F(x, T) - x \cdot dF(x, T) / dx \\ G(y, T) + (1 - y) \cdot dG(y, T) / dy = F(x, T) + (1 - x) \cdot dF(x, T) / dx, \end{cases} \quad (1)$$

где $F(x, T) = F_A(T) \cdot (1 - x) + F_B(T) \cdot x + x \cdot (1 - x) \cdot F_{\text{mix}}(x, T) + R \cdot T \cdot [x \cdot \ln(x) + (1 - x) \cdot \ln(1 - x)]$; $G(y, T) = G_A(T) \cdot (1 - y) + G_B(T) \cdot y + y \cdot (1 - y) \cdot G_{\text{mix}}(y, T) + R \cdot T \cdot [y \cdot \ln(y) + (1 - y) \cdot \ln(1 - y)]$ – температурно-концентрационные зависимости свободных энергий фаз, пребывающих в равновесии; x, y – равновесные при данной температуре содержания компонента В в соответствующих фазах, молярные доли; $F_A(T), F_B(T), G_A(T), G_B(T)$ – температурные зависимости свободных энергий чистых компонентов, пребывающих в тех же состояниях, что и соответствующие фазы; $-R \cdot [x \cdot \ln(x) + (1 - x) \cdot \ln(1 - x)]$ и $-R \cdot [y \cdot \ln(y) + (1 - y) \cdot \ln(1 - y)]$ – энтропии смешения идеальных растворов, содержащих x и y молярных долей компонента В; $F_{\text{mix}}(x, T), G_{\text{mix}}(y, T)$ – температурно-концентрационные зависимости параметров взаимодействия в фазах; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

При наличии достаточного количества экспериментальных данных о равновесных составах фаз при различных температурах можно определить термодинамические параметры фаз. Для этого систему уравнений (1) следует записать в явном виде и подставить в нее экспериментально определенные равновесные составы фаз при различных температурах, а затем – решить относительно параметров. Для наглядности дальнейшие рассуждения целесообразно приводить применительно к конкретной системе, например, Al-Si.

Результаты предварительных расчетов свидетельствуют, что параметры взаимодействия в фазах системы Al-Si можно адекватно представить в виде зависимостей от состава в соответствии с квадратичной функцией, а от температуры – линейной. Поэтому, учитывая общее влияние состава и температуры, параметры взаимодействия в фазах системы Al-Si можно записать в виде:

$$\begin{cases} F_{\text{mix}}(x, T) = A + B \cdot T + C \cdot x + D \cdot T \cdot x + E \cdot x^2 + F \cdot T \cdot x^2 \\ G_{\text{mix}}(y, T) = H + L \cdot T + M \cdot y + N \cdot T \cdot y + P \cdot y^2 + S \cdot T \cdot y^2, \end{cases} \quad (2)$$

где A, B, C, D, E, F и H, L, M, N, P, S – коэффициенты полиномов.

Учитывая (2), условие двухфазного равновесия (1) принимает вид:

$$\begin{cases} R \cdot T \cdot \ln[(1 - x) / (1 - y)] = y^2 \cdot H + y^2 \cdot L \cdot T + y^2 \cdot (2y - 1) \cdot M + y^2 \cdot (2y - 1) \cdot N \cdot T + \\ + y^2 \cdot (3y^2 - 2y) \cdot P + y^2 \cdot (3y^2 - 2y) \cdot S \cdot T - x^2 \cdot A - x^2 \cdot B \cdot T - x^2 \cdot (2x - 1) \cdot C - \\ - x^2 \cdot (2x - 1) \cdot D \cdot T - x^2 \cdot (3x^2 - 2x) \cdot E - x^2 \cdot (3x^2 - 2x) \cdot F \cdot T + a_0 + a_1 \cdot T \\ R \cdot T \cdot \ln(x / y) = (1 - y)^2 \cdot H + (1 - y)^2 \cdot L \cdot T + (1 - y)^2 \cdot 2y \cdot M + (1 - y)^2 \cdot 2y \cdot N \cdot T + \\ + (1 - y)^2 \cdot 3y^2 \cdot P + y^2 \cdot (3y^2 - 2y) \cdot S \cdot T - x^2 \cdot A - x^2 \cdot B \cdot T - x^2 \cdot (2x - 1) \cdot C - x^2 \cdot \\ \cdot (2x - 1) \cdot D \cdot T - x^2 \cdot (3x^2 - 2x) \cdot E - x^2 \cdot (3x^2 - 2x) \cdot F \cdot T + b_0 + b_1 \cdot T, \end{cases} \quad (3)$$

где $a_0 + a_1 \cdot T = G_{\text{Al}}(T) - F_{\text{Al}}(T)$, $b_0 + b_1 \cdot T = G_{\text{Si}}(T) - F_{\text{Si}}(T)$ – соответственно разности свободных энергий чистых алюминия и кремния в фазах со свободными энергиями

Затвердевание сплавов

$F(x, T)$ и $G(y, T)$. Если $G(y, T)$ – свободная энергия жидкой фазы, а $F(x, T)$ – твердого раствора, то величины $a_0 + a_1 \cdot T$ и $b_0 + b_1 \cdot T$ представляют собой параметры устойчивости решеток компонентов по отношению к расплаву.

Следует отметить, что для системы Al-Si в литературе практически отсутствуют экспериментально определенные комплементарные составы сосуществующих фаз при различных температурах. Поэтому составы одной из фаз при температурах, для которых приведены составы второй фазы, определяли при помощи математической аппроксимации (в данном случае – сплайновой) (рис. 1).

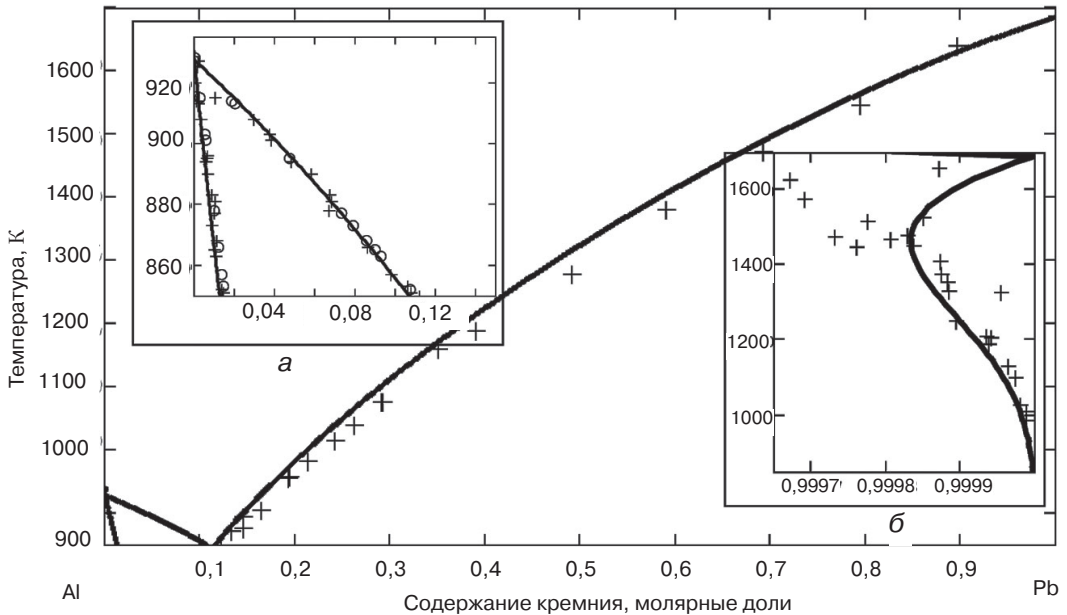


Рис. 1. Расчетная диаграмма состояния системы Al- Si: а – участок диаграммы состояния для равновесия (Al) – жидкая фаза; б – линия солидус для равновесия (Si) – жидкая фаза [6], + – экспериментальные данные [6], o – данные, полученные аппроксимацией кубическим сплайном

Как отмечалось, величины A, B, C, D, E, F и H, L, M, N, P, S , а также a_0, a_1, b_0 и b_1 можно вычислить, подставив в (2) равновесные составы фаз при различных температурах. В результате, имея n значений равновесных составов при соответствующих температурах (x_i, y_i, T_i) , где $i = 1, 2 \dots n$, получим систему из $2n$ уравнений. В общем случае количество уравнений не совпадает с числом неизвестных параметров и, учитывая наличие экспериментальных погрешностей при определении составов и температур, полученную переопределенную систему уравнений следует решать численными методами путем минимизации невязок (например, методом наименьших квадратов). Решение для равновесия твердый раствор на основе алюминия – жидкая фаза дает следующие значения параметров:

– для твердого раствора на основе алюминия: $A = -199,8; B = -7,37; C = 0; D = 0; E = 0; F = 0; a_0 = 10674; a_1 = -11,51;$

– для жидкой фазы: $H = -15045,6; L = 0,759; M = 4549,8; N = -3,33; P = 4022,16; S = -2,76; b_0 = 0; b_1 = -12,7$ (таблица).

Степень адекватности полученных величин оценивали, сравнивая расчетную величину температурной зависимости параметра стабильности решетки алюминия ($S_{\text{tab,Al}} = -(a_0 + a_1 \cdot T) = -10674 + 11,52 \cdot T$) с температурной зависимостью разности свободных энергий чистого алюминия в твердом и жидком состояниях, рассчитанной по изменению теплоемкости при плавлении:

Температурно-концентрационные зависимости свободных энергий фаз системы Al-Si (относительно свободных энергий расплавов чистых компонентов)

Термодинамическая функция	Выражение для расчета значения термодинамической функции, Дж/моль
Температурно-концентрационная зависимость свободной энергии жидкой фазы	$y \cdot (1 - y) \cdot (-15045,6 + 0,759 \cdot T + 4549,8 \cdot y - 3,33 \cdot T \cdot y + 4022,16 \cdot y^2 - 2,76 \cdot T \cdot y^2) + R \cdot T \cdot [y \cdot \ln(y) + (1 - y) \cdot \ln(1 - y)]$
Температурно-концентрационная зависимость свободной энергии твердого раствора на основе алюминия	$(1 - x) \cdot (-10674 + 11,52 \cdot T) + x \cdot (-12,7 \cdot T) + x \cdot (1 - x) \cdot (-199,8 - 7,37 \cdot T) + R \cdot T \cdot [x \cdot \ln(x) + (1 - x) \cdot \ln(1 - x)]$
Температурно-концентрационная зависимость свободной энергии твердого раствора на основе кремния*	$z \cdot (-50600 + 30 \cdot T) + z \cdot (1 - z) \cdot (89138 - 31,445 \cdot T) + R \cdot T \cdot [z \cdot \ln(z) + (1 - z) \cdot \ln(1 - z)]$

* z – содержание кремния в твердом растворе на основе кремния, молярные доли

$$\Delta G_{Al}^{пл} = \Delta H - T \cdot \Delta S = \int \Delta C_p dT - T \cdot \int (\Delta C_p / T) dT, \quad (4)$$

где $\Delta C_p = C_{p_{ТВ.}} - C_{p_{Ж.}}$

Константы интегрирования определяли исходя из условия, что при температуре плавления (933,5 К) изменение свободной энергии $\Delta G_{Al}^{пл} = 0$, энтальпия плавления чистого алюминия $\Delta H^{пл} = \int \Delta C_p dT$, а энтропия плавления чистого алюминия $\Delta S^{пл.} = \int (\Delta C_p / T) dT$. Используя табличные значения теплоемкостей алюминия в твердом и жидком состояниях [5], получено выражение $\Delta G_{Al}^{пл} = -7815,87 - 44,79 \cdot T - 6,19 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 8,62 \cdot T \cdot \ln T$.

В [6], основываясь на непосредственных данных эксперимента, получены значения аналогичных параметров, которые составили $A = -200$; $B = -7,594$; $C = 0$; $D = 0$; $E = 0$; $F = 0$; $a_0 = 10792$; $a_1 = -11,56$; $H = -14299,2$; $L = 0,761$; $M = 4524,8$; $N = -3,328$; $P = 4024,2$; $S = -2,76$; $b_0 = 0$; $b_1 = -12,12$. Хорошее соответствие рассчитанных и экспериментально полученных значений параметров позволяет утверждать о правомерности применения описываемого подхода (по данным [6] $S_{tabAl} = -(a_0 + a_1 \cdot T) = -10792 + 11,56 \cdot T$; зависимость этой величины от температуры представлена на рис. 2, а). Подставив рассчитанные значения параметров в систему уравнений (2) и решив ее относительно содержания кремния в фазах (x и y) для различных температур, получим геометрическое место точек, лежащих на линиях ликвидус и солидус для равновесия твердый раствор на основе алюминия – жидкая фаза (рис. 1).

Большой разброс имеющихся экспериментальных данных о составах твердого раствора на основе кремния, пребывающего в равновесии с жидкой фазой (рис. 1, б), не позволяет однозначно аппроксимировать зависимости состава этого раствора от температуры. По литературным данным [6] содержание кремния в этой фазе в интервале от эвтектической температуры до температуры плавления чистого кремния составляет не менее 99,987 ат. % (содержание алюминия в твердом растворе на основе кремния не превышает 0,00013 ат. % (0,0000013 ат. доли)). Полагая содержание алюминия в твердом растворе на основе кремния бесконечно малой величиной ($x_{Al}^{(Si)} \rightarrow 0 \Rightarrow x_{Si}^{(Si)} \rightarrow 1$), систему уравнений (2) для равновесия твердый раствор на основе кремния – жидкая фаза можно привести к виду:

$$R \cdot T \cdot \ln(1/y) = (1-y)^2 \cdot H + (1-y)^2 \cdot L \cdot T + (1-y)^2 \cdot 2y \cdot M + \\ + (1-y)^2 \cdot 2y \cdot N \cdot T + (1-y)^2 \cdot 3y^2 \cdot P + y^2 \cdot (3y^2 - 2y) \cdot S \cdot T + \\ + b_0^{(Si)} + b_1^{(Si)} \cdot T. \quad (5)$$

Имея в виду, что жидкая фаза системы Al-Si гомогенна во всей температурно-концентрационной области ее существования (рис. 1), можно считать, что параметры взаимодействия в расплаве, пребывающим в равновесии с твердым раствором на основе алюминия (H, L, M, N, P и S), совпадают с соответствующими параметрами расплава, пребывающего в равновесии с твердым раствором на основе кремния. Также определив параметр стабильности решетки кремния по изменению его теплоемкости при плавлении, можно построить участок линии ликвидус для равновесия твердый раствор на основе кремния – жидкая фаза (рис. 1; на этом же рисунке показаны приводимые в литературе экспериментальные данные о равновесных составах фаз).

В [6], основываясь на непосредственных данных эксперимента, получены значения параметров взаимодействия в твердом растворе на основе кремния $A^{(Si)} = 89138; B^{(Si)} = -31,445$ (значения остальных параметров взаимодействия согласно [6] равны 0) и построена кривая солидус для равновесия твердый раствор на основе кремния – жидкая фаза (рис. 1, б). Температурные зависимости параметра стабильности решетки кремния, рассчитанные по изменению теплоемкости при плавлении ($\Delta G_{Si}^{пл} = -53688,748 + 22,1 \cdot T - 2,135 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,8 \cdot T \cdot \ln T - 2,215/T$), удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [6] ($S_{tabSi} = -50600 + 30 \cdot T$) (рис. 2, б).

Таким образом, на примере системы Al-Si продемонстрирована возможность определения термодинамических параметров фаз металлических систем, используя экспериментальные данные об их равновесных составах при различных температурах. Следует отметить, что термодинамические параметры твердых фаз так же можно определить приведенным способом, рассматривая равновесие между ними.

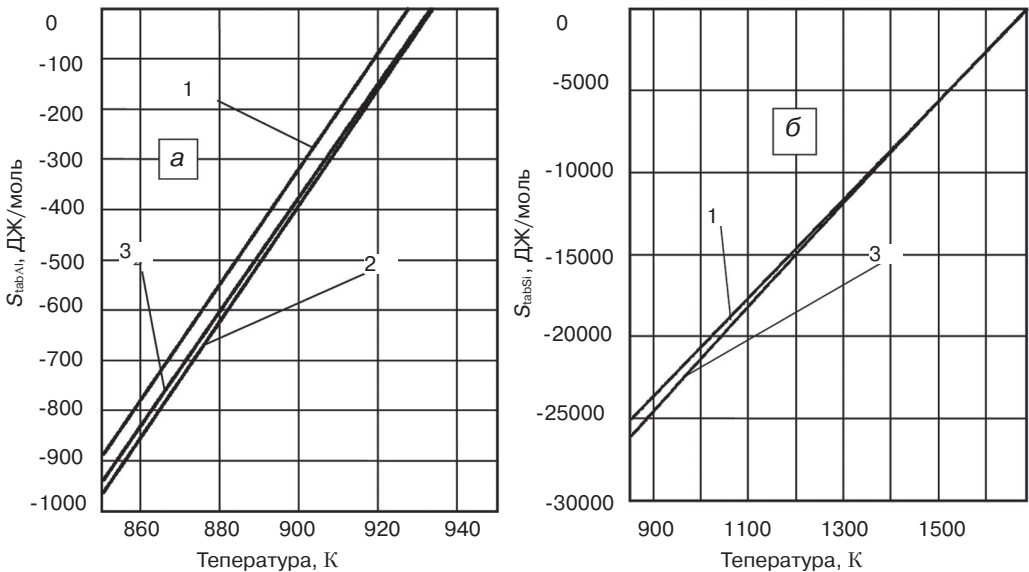


Рис. 2. Зависимость значения параметров стабильности решеток алюминия (а) и кремния (б) от температуры, рассчитанных по: 1 – изменению теплоемкости при плавлении; 2 – результатам данной работы; 3 – данным [6]

Полученные вышеуказанным способом данные можно использовать для расчета температурных зависимостей тепловых эффектов, сопровождающих охлаждение двухкомпонентных сплавов [1, 2]. В свою очередь, указанные зависимости необходимы для моделирования процессов кристаллизации [7].



Список литературы

1. Христенко В. В., Омелько Л. Г. Розрахунок температурних залежностей теплових ефектів за вільними енергіями фаз металевих систем // Металознавство та обробка металів. – 2016. – № 2. – С. 41-45
2. Христенко В. В., Омелько Л. Г. Расчет тепловых эффектов при охлаждении и нагревании сплавов системы Pb – Sn // Процессы литья. – 2017. – № 1 – С. 24-30.
3. Даркен Л. С., Гурри Р. В. Физическая химия металлов: Пер. с англ. – М.: Государственное научно-техническое издательство по черной и цветной металлургии, 1960. – 582 с.
4. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. – М.: Мир, 1972. – 326 с.
5. Свойства элементов: в 2 т. – М.: Металлургия, 1976. – т.1: Физические свойства. – 600 с.
6. Murray J. L., McAlister A. J. The Al – Si (Aluminum – Silicon) system // Bulletin of alloy phase diagrams. – 1984. – vol. 5. – pp. 74-84.
7. Кириевский Б. А., Омелько Л. Г. Моделирование процесса намораживания расплава на внешнюю поверхность цилиндрического кристаллизатора // Процессы литья. – 2014. – № 5. – С. 10-15.



References

1. Khristenko V. V., Omelko L. G. (2016) Rozrakhunok temperaturnykh zalezhnostei teplovykh effektiv za vilnyamy enerhiyamy faz metalevykh system [*The calculation of the temperature dependences of thermal effects according to the free energy of the metal phase*]. Metaloznavstvo ta obrobka metaliv, no. 2, pp. 41-45. [in Ukrainian].
2. Khristenko V. V., Omelko L. G. (2017) Raschet teplovykh effektiv pri okhlazhdenii i nagrevanii splavov sistemy Pb-Sn [*Calculation of the thermal effects of cooling and heating alloys Pb-Sn system*]. Protsessy litya, no. 1, pp. 24-30. [in Russian].
3. Darken L. S., Gurri R. V. (1960) Fizicheskaya khimiya metallov [*Physical chemistry of metals*]. Moscow: Metallurgizdat, 582 p. [in Russian].
4. Kaufman L., Bernsteyn H. (1972) Raschet diagramm sostoyaniya s pomoshchyu EVM [*Calculation of phase diagrams using computer*]. Moscow: Mir, 326 p. [in Russian].
5. Samsonov G. V. (ed). (1976) Svoystva elementov [*Element properties*]. Moscow: Metalurgiya, vols. 1-2. [in Russian].
6. Murray J. L., McAlister A. J. (1984) The Al – Si (Aluminum – Silicon) system. Bulletin of alloy phase diagrams, vol. 5, pp. 74-84.
7. Kirievskiy B. A., Omelko L. G. (2014) Modelirovanie protsessa namorazhivaniya rasplava na vneshnyuyu poverkhnost tsilindricheskogo kristallizatora [*Simulation of the process of the melt freezing on the outer surface of the cylindrical mold*]. Protsessy litya, no. 5, pp. 70-76. [in Russian].

Поступила 02.02.2017