

# РАСЧЕТ ЛИНИЙ СОЛИДУСА БИНАРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С НИЗКОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ

*А.П. Щербань, О.А. Даценко*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

*E-mail: shcherban@kipt.kharkov.ua*

Предложен алгоритм расчета предельной растворимости и построения линий солидуса бинарных эвтектических систем с низкой растворимостью примесей в твердом состоянии на участке от нулевой концентрации второго компонента до точки эвтектического превращения  $0 \leq x_{LB} \leq x_{BE}$  ат.%. В основу расчета положено сочетание термодинамических закономерностей фазовых равновесий и математического анализа линий ликвидуса диаграмм состояния. Приведены примеры использования предложенной методики для построения линий солидуса отдельных конкретных систем на основе кадмия, цинка и теллура. Для системы Zn-Sn выявлена ретроградная растворимость второго компонента в твердом состоянии. Определена температура и максимальная растворимость при ретроградном характере линий солидуса в системе Zn-Sn, а также предельные растворимости компонентов в точке эвтектических превращений в системах Cd-Sb, Te-Al, Zn-Sn.

## ВВЕДЕНИЕ

В большинстве известных диаграмм состояния (ДС) бинарных металлических систем [1, 2] наблюдаются эвтектические равновесия. Распространенными являются эвтектики на основе чистых элементов («вырожденные» эвтектики), первичных твердых растворов (простые эвтектики) или на основе чистых и первичных твердых растворов и промежуточных фаз – химических соединений различного типа.

В подавляющем большинстве двойных металлических систем компоненты проявляют неограниченную взаимную растворимость в жидком состоянии, но для некоторых систем взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии является низкой ( $< 1$  ат.%), а полная взаимная нерастворимость компонентов в твердом состоянии является предельным случаем. Твердофазная растворимость компонентов может быть столь мала, что при принятых масштабах вычерчивания диаграмм области твердых растворов не разрешаются, и создается впечатление, что в фазовых равновесиях участвуют не твердые растворы, а чистые компоненты (рис. 1).

При этом для узких участков первичных твердых растворов диаграмм с эвтектикой затруднено определение предельной растворимости (построение кривых затвердевания) экспериментальным путем. Поэтому такие области ДС остаются либо совсем неизученными, либо рассмотрены в ограниченной области концентраций компонентов.

Знание областей растворимости в твердом состоянии вблизи ординат компонентов имеет и практическое значение, в особенности для процессов глубокой очистки веществ кристаллизационными методами, а также легирования металлов и полупроводников. Даже очень малая растворимость оказывает большое, а часто исключительно сильное влияние на электрофизические, механические и технологические свойства материалов.

Одним из способов определения границ насыщенных растворов может быть расчетный метод, учитывающий термодинамику фазовых равновесий

и параметры известных линий ликвидуса диаграмм состояния. Термодинамический подход с использованием современной вычислительной компьютерной техники позволяет эффективно и с высокой точностью рассчитывать неизвестные участки линий растворимости в твердом состоянии в широкой области концентраций.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Критическое рассмотрение ДС эвтектических систем в свете современных экспериментальных фактов и развиваемых на их основе теоретических представлений позволяет отметить ряд существенных противоречий, присущих этим диаграммам. Одно из противоречий связано с представлением об обязательной ограниченной взаимной растворимости компонентов эвтектических составов в твердом состоянии и с положением линии солидуса на ДС тех систем, в которых эта растворимость (во многих случаях предполагаемая) весьма мала [3].

С точки зрения термодинамики, необходимо признать возможность существования однокомпонентных фаз в гетерогенных системах, однако такие процессы, как тепловое движение и диффузия, дают основание для отрицания абсолютной нерастворимости [4]. Даже в случае большого несходства атомов и весьма неблагоприятной конструкции упаковки, исключающих возможность размещения атомов Б в узлах или междоузлиях решетки А (и наоборот), всегда наблюдается хотя бы малая растворимость, обусловленная размещением атомов растворенного элемента в скоплениях вакансий, дислокационных трубках, по субграницам и границам зерен [5]. Однако возможность размещения инородных атомов в дефектных участках кристаллической решетки еще не означает, что эти атомы всегда обуславливают такое состояние и свойства системы, которые характерны для истинных твердых растворов.

Современные методы исследования обнаруживают растворимость порядка  $10^{-3} \dots 10^{-6}\%$  в системах, в которых ранее предполагалось полное отсутствие взаимной растворимости. Так, установлено, что в системе Al-Si растворимость алюминия в кремнии в

твердом состоянии не превышает 0,01 ат.%, а растворимость Ti и Au в твердом Ge составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  ат.% [3]. Системы с такой низкой растворимостью можно отнести к системам с «вырожденной» эвтектикой (см. рис. 1), изображение области первичных твердых растворов которых в обычных масштабах на ДС не представляется возможным (воображаемые линии солидуса совпадают с осью ординат чистых компонентов). Визуальное представление таких воображаемых областей предельного растворения возможно при переходе к логарифмическим координатам изображения. В работе [4] также термодинамическим методом с привлечением структурно-кинетических соображений доказано наличие областей растворимости вблизи ординат чистых компонентов.

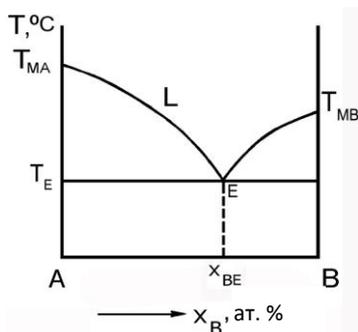


Рис. 1. ДС системы A–B с «вырожденной» эвтектикой (схематично)

В современной литературе ограничены сведения о предельной растворимости, относящиеся к ДС систем с «вырожденной» эвтектикой. Развитие представлений о форме эвтектических превращений малорастворимых компонентов будет способствовать уточнению ДС этих систем.

Целью данной работы является разработка методики расчетов предельной растворимости компонентов в твердой фазе и построения линий солидуса бинарных металлических систем с низкой растворимостью компонентов в твердой фазе в интервале от нулевой концентрации второго компонента до точки эвтектического превращения.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В основу выполненных в этой работе расчетов предельной растворимости компонентов и построения линий солидуса положено сочетание термодинамических закономерностей фазовых равновесий и математического анализа параметров кривых линий ликвидуса ДС.

Предельную растворимость и построение линий солидуса в интервале концентраций от 0,1 ат.% и до точки эвтектического превращения ( $0,1 < x_{LB} \leq x_{BE}$  ат.%) определяли из температурной зависимости равновесного коэффициента распределения (КР) в предположении идеального поведения системы [6, 7], где получено следующее выражение:

$$\ln k_{0B}^A = \ln k_{0limB}^A \cdot \frac{T_{MA}}{T} - \frac{\Delta S_{MB}}{R} \left( \frac{T_{MA}}{T} - 1 \right), \quad (1)$$

где  $k_{0B}^A$  и  $k_{0limB}^A$  – равновесный и предельный КР;  $T_{MA}$  – температура плавления основного компонента A;  $T$  – температура на линии ликвидуса;  $\Delta S_{MB}$  – энтропия плавления примесного элемента B;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Равновесные КР  $k_{0B}^A$  являются одними из основных параметров, характеризующих распределение компонентов в процессах затвердевания, они равны отношению равновесных концентраций примесного элемента в двух соседствующих твердой ( $x_{SB}$ ) и жидкой ( $x_{LB}$ ) фазах:

$$k_{0B}^A = x_{LB}/x_{SB},$$

$$\ln \frac{x_s}{x_l} = \frac{T_{MA}}{T} \ln k_{0limB}^A - \frac{\Delta S_{MB}}{R} \left( \frac{T_{MA}}{T} - 1 \right). \quad (2)$$

При стремлении содержания компонента B к нулевой концентрации  $k_{0B}^A$  преобразуются в предельные КР  $k_{0limB}^A$ .

Для простых эвтектических систем одним из методов определения  $k_{0limB}^A$  является описанный в работах [7–9] метод математического анализа линий ликвидуса и солидуса ДС. Нахождение предельных КР для систем с низкой растворимостью представляет собой отдельную задачу. В связи с этим авторами этой работы был предложен расчетный метод определения предельных КР для таких систем [10, 11].

В основу расчетного подхода взято выражение для равновесного КР в виде [12]

$$k_{0B} = 1 + \frac{q_{LB} \Delta H_{MA}}{RT_{MA}^2}, \quad (3)$$

где  $q_{LB}$  – наклон кривой ликвидуса;  $\Delta H_{MA}$  – энтальпия плавления чистого компонента A (растворителя);  $R$  – универсальная газовая постоянная и  $T_{MA}$  – температура плавления чистого компонента A.

Соотношение (3) является справедливым как для разбавленного идеального, так и для разбавленного реального растворов, и при величинах  $k_{0B}$ , не очень близких к единице, оно оказывается весьма удобным для расчета. При вычислении КР по выражению (3) используются величины, которые сравнительно легко получить экспериментальным путем. Вывод отношения (3) можно найти, например, в [6]. Это выражение также использовалось для определения КР  $k_{0B}$  [13].

Величина  $k_{0B}$  зависит от концентрации, и в предельном случае при  $x_L \rightarrow 0$  однозначно определяется значением  $q_L$  в точке плавления чистого компонента, что дает возможность перехода от равновесного КР  $k_{0B}$  к его предельному значению  $k_{0limB}$ .

Процедура определения  $k_{0limB}$  заключается в представлении линии ликвидуса в виде

$$T_L = p_{LB} \cdot x_{LB}^{*2} + q_{LB} \cdot x_{LB}^* + T_{MA}, \quad (4)$$

где  $x_{LB}^*$  – концентрация примесей в аппроксимирующих уравнениях линии ликвидуса, ат.%;  $p_{LB}$ ,  $q_{LB}$  –

коэффициенты регрессии;  $T_{MA}$  – температура плавления основного вещества.

Коэффициенты регрессии в (4) рассчитывали с помощью математического пакета Maple методом наименьших квадратов по взятым из ДС [1, 2] парам значений  $T_L(i)$ ,  $x_{LB}(i)$  на линии ликвидуса.

Определяя из (4)  $d\Delta T_L/dx_L$  при  $x_L \rightarrow 0$

$$\left( \frac{d\Delta T_L}{dx_{LB}^*} \right)_{x_{LB} \rightarrow 0} = -q_{LB} \quad (5)$$

и переходя от концентрации в процентах к мольным долям ( $x_{LB} = x_{LB}^*/100$ ), в конечном виде для определения  $k_{0limB}$  уравнение (3) преобразуем в следующее выражение [11, 12]:

$$k_{0limB} = 1 + \frac{100 \cdot q_{LB} \cdot \Delta H_{MA}}{R \cdot T_{MA}^2} \quad (6)$$

Полученное выражение использовали для определения  $k_{0limB}$  малорастворимых компонентов в кадмии, цинке и теллуре, значения которых приведены в [10, 11].

В данной работе расчеты предельной растворимости малорастворимых компонентов основаны на использовании в качестве основного параметра значения  $k_{0limB}$  как непосредственно, так и в качестве параметра в выражениях зависимости равновесного КР  $k_{0B}$  от температуры и концентрации растворенного компонента  $x_{LB}$  на линии ликвидуса  $L$ .

В работе [11] было показано, что при концентрации второго компонента  $x_{LB} < 0,1$  ат.%  $k_{0B}$  стремится к постоянному предельному значению  $k_{0limB}$ . Поэтому в области концентраций  $0 \leq x_{LB} < 0,1$  ат.% для определения предельной растворимости второго компонента в твердом состоянии можно использовать простое выражение:

$$x_{SB} = k_{0limB} \cdot x_{LB} \quad (7)$$

Результаты применения выражения (1) для определения предельной растворимости и построения линий солидуса на участке  $0,1 < x_{LB} \leq x_{BE}$  ат.% для отдельных двойных систем с низкой растворимостью на основе кадмия, цинка и теллура приведены в работе [14].

Таким образом, основываясь на выше приведенных закономерностях, предлагается алгоритм определения предельной растворимости и построения линий солидуса эвтектических систем с низкой рас-

творимостью компонентов в твердой фазе, который заключается в следующем:

- определении коэффициентов регрессии в аппроксимирующих уравнениях линии ликвидуса (тангенса угла наклона кривой ликвидуса в точке плавления основного компонента);

- определении предельного КР  $k_{0limB}$  через тангенс угла наклона кривой ликвидуса в точке плавления основного компонента;

- расчете предельной растворимости в области концентраций  $0 \leq x_{LB} < 0,1$  ат.% по значениям концентрации на кривой ликвидуса, экстраполированной в область нулевой концентрации примесного элемента;

- расчете предельной растворимости и построения линии солидуса в области концентраций переменного значения равновесного КР  $k_{0B}$   $0,1 < x_{LB} \leq x_{BE}$  ат.% непосредственно по параметрам линии ликвидуса, полученным экспериментально.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера на рис. 2 приведены результаты расчетов предельной растворимости и построения линий солидуса бинарных эвтектических систем с низкой растворимостью компонентов в твердой фазе на участке  $0 \leq x_{LB} \leq x_{BE}$  ат.% для систем Cd-Sb, Zn-Sn, Te-Al. На графиках слева рассматриваются области концентраций примесного элемента от 0 до 1 ат.%; справа – область концентраций примесного элемента от 0,1 до  $x_{BE}$  ат.%.

При расчетах предельной растворимости и построения линий солидуса использовались следующие термодинамические параметры и рассчитанные ранее предложенным методом коэффициенты (таблица).

Для системы Zn-Sn выявлена ретроградная растворимость. Максимальная ретроградная растворимость равна 1,82 ат.% при температуре 322,3 °С; в то время как в точке эвтектики при температуре  $T_E = 198,5$  °С растворимость составляет 0,78 ат.%. Предельные растворимости компонентов при эвтектических превращениях составляют соответственно в системе Cd-Sb – 3,5 ат.% при  $T_E = 290$  °С, в системе Te-Al – 0,8 ат.% при  $T_E = 432$  °С.

Термодинамические параметры и рассчитанные коэффициенты для построения линий солидуса исследуемых бинарных эвтектических систем

| Система | $\Delta S_{MA}$ , Дж/(моль·К) | $\Delta S_{MB}$ , Дж/(моль·К) | $p_{LB}$ | $q_{LB}$ | $k_{0limB}^A$ |
|---------|-------------------------------|-------------------------------|----------|----------|---------------|
| Cd-Sb   | 10,43                         | 21,98                         | -0,3080  | -1,9179  | 0,6           |
| Zn-Sn   | 10,59                         | 13,94                         | 0,1836   | -5,0580  | 0,07          |
| Te-Al   | 24,20                         | 11,47                         | -0,0218  | -2,2306  | 0,08          |

## ВЫВОДЫ

Разработан алгоритм расчета предельной растворимости и построения линий солидуса диаграмм состояния бинарных эвтектических систем с малой растворимостью компонентов в твердом состоянии. Исследована предельная растворимость второго компонента на участках от нулевой концентрации

до 0,1 ат.% и от 0,1 ат.% до точки эвтектического превращения  $x_{BE}$  ат.%. Приведены построенные предложенным методом линии солидуса диаграмм состояния для двойных эвтектических систем Cd-Sb, Zn-Sn, Te-Al в обозначенном интервале концентраций второго компонента. Для системы Zn-Sn выявлена ретроградная растворимость.

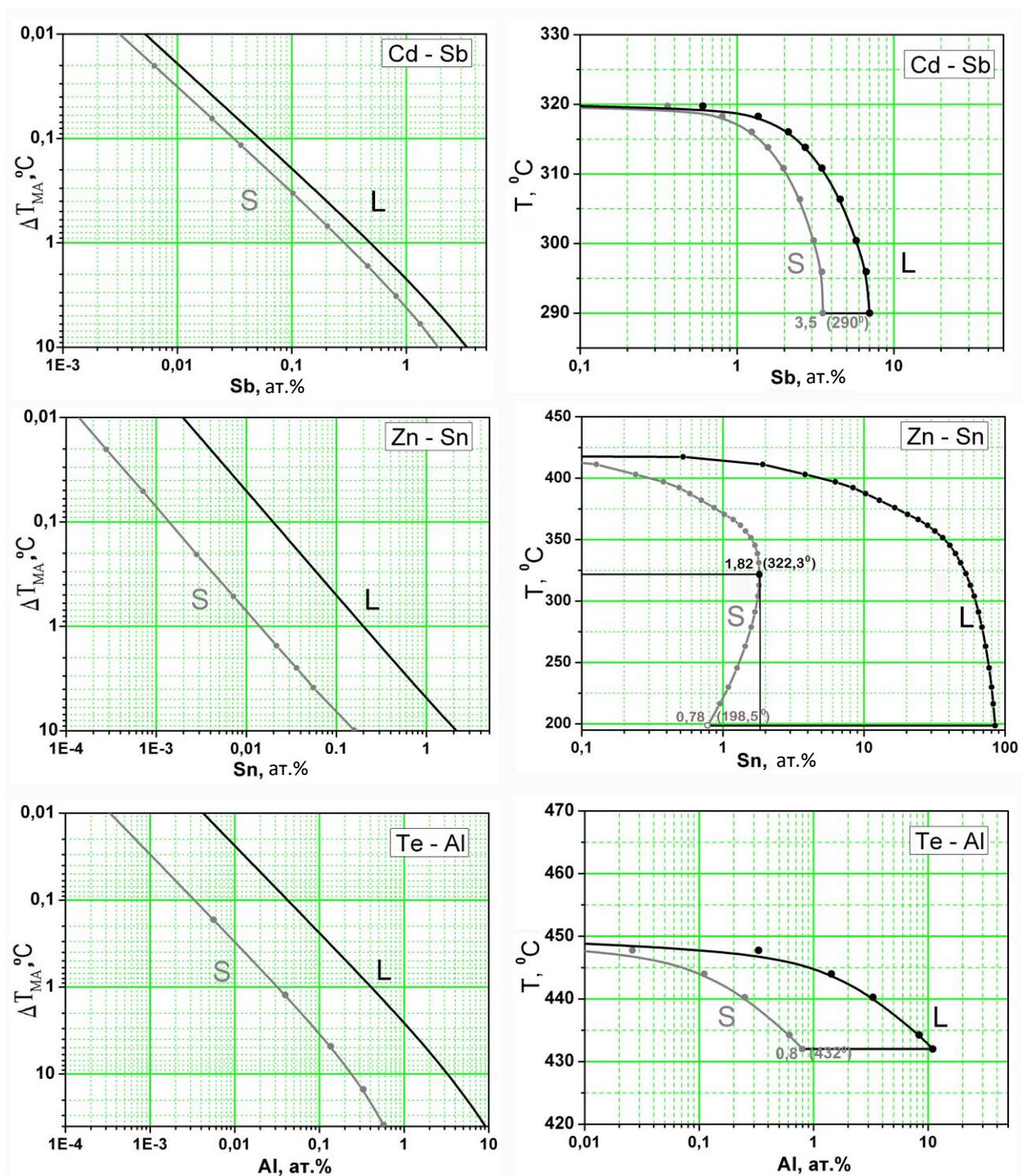


Рис. 2. Рассчитанные фазовые диаграммы бинарных эвтектических систем с низкой растворимостью компонентов в твердой фазе на участке  $0 \leq x_{LB} \leq x_{BE}$  ат.% для систем Cd-Sb, Zn-Sn, Te-Al

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов*. М.: «Металлургия», 1962, т. 1, 2, 1480 с.
2. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*: Справочник. В 3-х т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: «Машиностроение», 1996, т. 1, 991 с.; 1997, т. 2, 1023 с.; 2001, т. 3, 872 с.
3. В.М. Залкин. *Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления*. М.: «Металлургия», 1987, 152 с.

4. В.М. Глазов, И.И. Новиков. О толковании участков диаграмм состояния в области малых концентраций вблизи ординат компонентов // *ЖХФ*. 1974, т. 48, №5, с. 1134-1139.
5. Ю.Н. Таран, И.И. Мазур. *Структура эвтектических сплавов*. М.: «Металлургия», 1978, 311 с.
6. Ф. Крёгер. *Химия несовершенных кристаллов*. М.: «Мир», 1969, 654 с.
7. И. Бартел, Э. Буринг, К. Хайн, Л. Кухарж. *Кристаллизация из расплавов*: Справ. изд. / Пер. с нем. М.: «Металлургия», 1987, 320 с.

8. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, О.А. Даценко. Определение предельных коэффициентов распределения примесей  $K_{0 \text{ limB}}$  в кадмии и цинке // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2002, №1(12), с. 151-155.
9. В.М. Ажажа, Г.П. Ковтун, А.П. Щербань и др. Расчет предельных коэффициентов распределения примесей в цирконии и гафнии // *Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. №746. Серія фізична «Ядра, частинки, поля»*, 2006, в. 4/32/, с. 82-86.
10. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, О.А. Даценко. Расчетный метод определения предельных коэффициентов распределения примесей  $K_{0 \text{ limB}}$  при направленной кристаллизации металлов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2003, №5(13), с. 3-6.
11. А.П. Щербань. Предельные коэффициенты распределения малорастворимых примесей в металлах // *Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. №946. Серія фізична «Ядра, частинки, поля»*, 2006, в. 1/49/, с. 75-80.
12. М. Флемингс. *Процессы затвердевания*. М.: «Мир», 1977, 423 с.
13. A. Hayes, J. Chipman // *Trans. AIME, Iron Steel Div.* 1939, v. 135, p. 85-132.
14. A.P. Shcherban, O.A. Datsenko, G.P. Kovtun. Construction of Solidus Lines of Binary Metal Systems Having a Low Solubility of Components in the Solid Phase // *Open Journal of Metal*. 2014, v. 4, p. 65-71.

*Статья поступила в редакцию 03.11.2015 г.*

## **РОЗРАХУНОК ЛІНІЙ СОЛІДУСА БІНАРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМ З НИЗЬКОЮ РОЗЧИННІСТЮ КОМПОНЕНТІВ**

*О.П. Щербань, О.А. Даценко*

Запропоновано алгоритм розрахунку граничної розчинності та побудови ліній солідуса бінарних евтектичних систем з низькою розчинністю домішок у твердому стані на ділянці від нульової концентрації другого компонента до точки евтектичного перетворення  $0 \leq x_{LB} \leq x_{BE}$  ат.%. В основу розрахунку покладено поєднання термодинамічних закономірностей фазових рівноваг і математичного аналізу ліній ліквідуса діаграм стану. Наведено приклади використання запропонованої методики для побудови ліній солідуса окремих конкретних систем на основі кадмію, цинку і телуру. Для системи Zn-Sn виявлена ретроградна розчинність другого компонента в твердому стані. Визначені температура і максимальна розчинність при ретроградному характері ліній солідуса в системі Zn-Sn, а також граничні розчинності компонентів у точці евтектичних перетворень у системах Cd-Sb, Te-Al, Zn-Sn.

## **ANALYSIS OF SOLIDUS LINES OF BINARY METAL SYSTEMS WITH A LOW SOLUBILITY OF COMPONENTS**

*A.P. Shcherban', O.A. Datsenko*

The calculation procedure of the maximum solubility and construction of solidus lines of metal systems with a low solubility of components in the solid phase in the range from zero concentration of the second component up to the eutectic point  $0 \leq x_{LB} \leq x_{BE}$  at.% was proposed. The calculation is based on a combination of the thermodynamic laws of phase equilibria and mathematical analysis of the liquidus on the phase diagrams. The examples of the use of proposed method for the constructing solidus lines of the some specific systems based on cadmium, zinc and tellurium have been provided. The retrograde solubility was revealed for Sn-Zn system of the second component in the solid state. The temperature and the maximal solubility at the retrograde nature of the solidus in the system Zn-Sn, as well as the limiting solubility of components at the point of eutectic in Cd-Sb, Te-Al, Zn-Sn systems have been determined.