

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДОЙ α -ФАЗЕ

А.П. Щербань, О.А. Даценко

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

E-mail: shcherban@kipt.kharkov.ua

В области первичной твердой α -фазы для систем с ограниченной растворимостью выполнен расчет значений таких термодинамических величин, как парциальная энтальпия растворения $\overline{\Delta H}_B^\alpha$, коэффициенты активности γ_B^α и активность a_B^α компонентов в двойных металлических системах. Выше указанные величины определяли из соотношений, которые связывают эти параметры с равновесным коэффициентом распределения k_{OB} и известными термодинамическими величинами, такими как изменения энтальпии $\Delta H_{плB}$ и энтропии $\Delta S_{плB}$ при плавлении компонента B . Расчет равновесных коэффициентов распределения выполняли с использованием данных экспериментально построенных линий солидуса и ликвидуса диаграмм состояния. Определены значения и зависимости от температуры энтальпии растворения для таких систем, как Ag–Mg, Nb–Ge, Mg–Al, Mg–Ag, Al–Mg, Ni–Ga, а также значения и зависимости от температуры растворения коэффициентов активности γ_B^α и активность a_B^α второго компонента в этих системах.

PACS: 65.40.Gr

ВВЕДЕНИЕ

Образование твердых растворов играет важную роль в термодинамике твердого состояния. Как в природе, так и в технике постоянно приходится иметь дело с растворами, а не с чистыми компонентами. Чистые вещества представляют собой лишь предельное состояние, которое никогда в действительности не достигается. В физико-химическом анализе важным аспектом является установление зависимости между составом и свойствами сложных систем. Для количественного расчета образования твердых растворов и сплавов вызывает интерес подход, в котором в качестве основного свойства выбираются температуры равновесия между жидкой и твердой фазами, а также температуры фазовых равновесий в твердом состоянии.

При образовании твердых растворов одним из основных термодинамических параметров является парциальная энтальпия растворения $\overline{\Delta H}_B^\alpha$ растворяемого элемента в α -фазе первичного твердого раствора. Другими важными термодинамическими величинами являются коэффициенты активности γ_B^α и сами активности a_B^α растворяемого компонента в твердом состоянии. Справочные данные по значению термодинамических величин растворения весьма ограничены, а для большинства металлических систем и вовсе отсутствуют. Представляет практический интерес определение значений этих термодинамических величин для систем с ограниченной растворимостью компонентов в основе.

Для расчета термодинамических величин при образовании твердых растворов бинарных металлических систем одним из необходимых

параметров является равновесный коэффициент распределения k_{OB} . Значение k_{OB} определяется из фазовых равновесий двойных диаграмм состояния (ДС), как отношение концентрации второго компонента в твердой и жидкой фазах x_{SB}/x_{LB} . Основные типы фазовых равновесий представлены в работе [1].

В данной работе исследован расчетный метод определения значений выше указанных параметров в бинарных металлических системах с ограниченной растворимостью второго компонента в основе. Расчеты выполнены для двойных металлических систем, таких как Ag–Mg, Nb–Ge, Mg–Al, Mg–Ag, Al–Mg, Ni–Ga.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для двойных металлических систем с низкой растворимостью второго компонента в твердой α -фазе авторами данной работы был разработан метод определения термодинамических величин: $\overline{\Delta H}_B^\alpha$, γ_B^α и a_B^α растворяемого элемента [2]. Предложенным методом были определены значения и температурные зависимости энтальпии растворения $\overline{\Delta H}_B^\alpha$ малорастворимого компонента, а также коэффициенты активности γ_B^α и активность a_B^α второго компонента в насыщенной α -фазе для таких систем, как Cd–Na, Cd–Tl, Te–Ga, Te–As, Te–Cu, Zn–Sn.

В основу определения термодинамических величин для систем с ограниченной растворимостью взят метод, описанный в работе [2]. Отличие от систем с низкой растворимостью заключается в определении необходимых для расчетов значений равновесных коэффициентов распределения k_{OB} в зависимости от температуры растворения. Для

систем с низкой растворимостью процедура определения k_{OB} требует дополнительных расчетов [3–5]. Поскольку для систем с ограниченной растворимостью известны экспериментально построенные линии солидуса и ликвидуса ДС, анализ их позволяет непосредственно определять значения k_{OB} .

Целью данной работы является определение значений таких термодинамических параметров, как парциальная энтальпия растворения $\overline{\Delta H}_B^\alpha$, коэффициент активности γ_B^α и активность a_B^α второго компонента в бинарных металлических системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Коэффициенты распределения k_{OB} определяли по взятым из соответствующих диаграмм состояния парам значений температур и концентраций $T_{S(i)}$, $x_{SB(i)}$ и $T_{L(i)}$, $x_{LB(i)}$ в диапазоне от температуры плавления $T_{МА}$ основного компонента до максимальной температуры раствора, близкой к температуре эвтектики ($T_{\max} \sim T_{EA}$). По взятым парам значений температур ($^{\circ}\text{C}$) и соответствующим концентрациям (ат.%) максимальной растворимости второго компонента в твердой и жидкой фазах определяли величину коэффициента распределения k_{OB} (таблица):

$$k_{OB} = x_{SB} / x_{LB}. \quad (1)$$

Необходимо отметить незначительное увеличение коэффициента распределения k_{OB} для всех систем в выбранном интервале температур и концентраций второго компонента. Максимальное изменение k_{OB} , примерно в 2,1 раза, наблюдается для систем Mg–Ag и Nb–Ge.

Полученные выше значения k_{OB} использовали для определения парциальной энтальпии растворения $\overline{\Delta H}_B^\alpha$ из соотношения, полученного в [6] и преобразованного к виду:

$$\overline{\Delta H}_B^\alpha = -RT \ln k_{OB} + \Delta H_{плB} - T \Delta S_{плB}, \quad (2)$$

где $\overline{\Delta H}_B^\alpha$ – парциальная энтальпия растворения компонента B в α -фазе при температуре T ; k_{OB} – равновесный коэффициент распределения; $\Delta H_{плB}$ – энтальпия плавления компонента B ; R – универсальная газовая постоянная; $\Delta S_{плB}$ – энтропия плавления компонента B .

Вывод искомого выражения (2) выполнен в предположении, что первичная твердая α -фаза ведет себя как регулярный раствор, а жидкая фаза, находящаяся в равновесии с твердой фазой выше эвтектической температуры, ведет себя как идеальный раствор.

Зная величину $\overline{\Delta H}_B^\alpha$, можно из следующего выражения определить коэффициент активности γ_B^α , который входит в выражение химического потенциала компонента для реального раствора, характеризующего отклонение системы от идеального поведения [6]:

$$RT \ln \gamma_B^\alpha = \overline{\Delta H}_B^\alpha, \quad (3)$$

где γ_B^α – коэффициент активности компонента B в насыщенной α -фазе при температуре T ; $\overline{\Delta H}_B^\alpha$, R – те же величины, что и в (2).

По определенным таким образом значениям коэффициентов активности γ_B^α вычисляли и саму активность a_B^α компонента B в α -фазе в зависимости от концентрации насыщения, используя следующее выражение:

$$a_B^\alpha = \gamma_B^\alpha x_B^\alpha, \quad (4)$$

где a_B^α – активность компонента B в насыщенной α -фазе, %; γ_B^α – коэффициент активности; x_B^α – концентрация компонента B на линии солидуса, ат.%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследованных систем Ag–Mg, Nb–Ge, Ni–Ga, Mg–Ag, Al–Mg, Mg–Al температурные зависимости значений $\overline{\Delta H}_B^\alpha$, рассчитанные по формуле (2), показаны на рис. 1. Справочные данные для расчетов по энтальпии $\Delta H_{плB}$ и энтропии $\Delta S_{плB}$ плавления растворенного компонента брали из работы [7].

Анализ полученных результатов по энтальпии растворения показывает, что в исследуемых системах наблюдается изменение парциальных энтальпий с изменением температуры растворения. При снижении температуры раствора наблюдается уменьшение парциальных энтальпий растворения второго компонента. Из общей закономерности положительных значений парциальных энтальпий растворения для исследованных систем отличительную особенность проявляют системы Nb–Ge и Ni–Ga, которые характеризуются отрицательным значением $\overline{\Delta H}_B^\alpha$. Отрицательное значение $\overline{\Delta H}_B^\alpha$ указывает на экзотермический процесс растворения германия в ниобии и галлия в никеле, в отличие от других систем, в которых растворение второго компонента происходит с поглощением тепла.

На рис. 2 приведены графические зависимости коэффициентов активности γ_B^α как функции обратной температуры для исследованных систем. Полученные данные по зависимости коэффициентов

активности γ_B^α от температуры показывают, что в исследуемых системах с уменьшением температуры растворения наблюдается снижение значения коэффициентов активности.

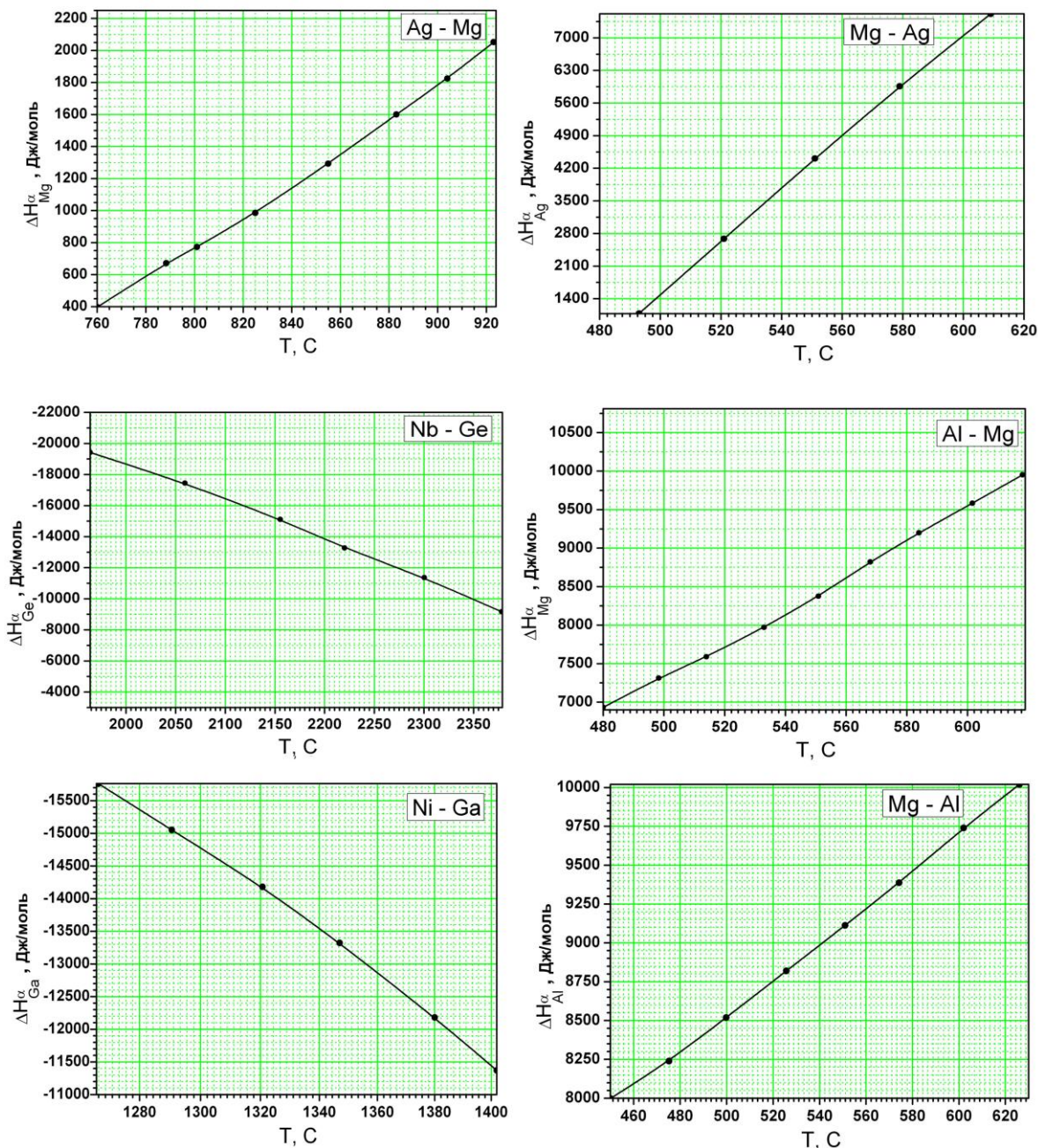


Рис. 1. Зависимости энтальпии растворения второго компонента в основе от температуры для систем: Ag-Mg, Nb-Ge, Ni-Ga, Mg-Ag, Al-Mg, Mg-Al

Наблюдаются незначительная (1,2–2,1 раза) зависимость коэффициентов активности от температуры для исследуемых систем в заданном интервале температур и концентраций второго компонента и незначительная вогнутость кривых зависимости $\gamma_B^\alpha = f(1/T)$.

Зная коэффициенты активности второго компонента в твердой фазе, можно определить и

саму активность a_B^α компонента B в зависимости от концентрации максимальной растворимости. Активность определяли, используя выражение (4). В таблице приведены расчетные значения полученных термодинамических величин второго компонента в исследуемых системах для трех значений температуры и концентраций. Температуры и соответствующие им концентрации второго

компонента выбраны для трех произвольных значений на ДС.

Анализ значений по активностям второго компонента показывает, что при снижении температуры раствора происходит увеличение

активностей второго компонента в процессе его растворения для всех исследуемых систем. Минимальным изменением активности (в 1,9 раза) характеризуется система Mg–Ag, а максимальным (в 3,7 раза) – система Nb–Ge.

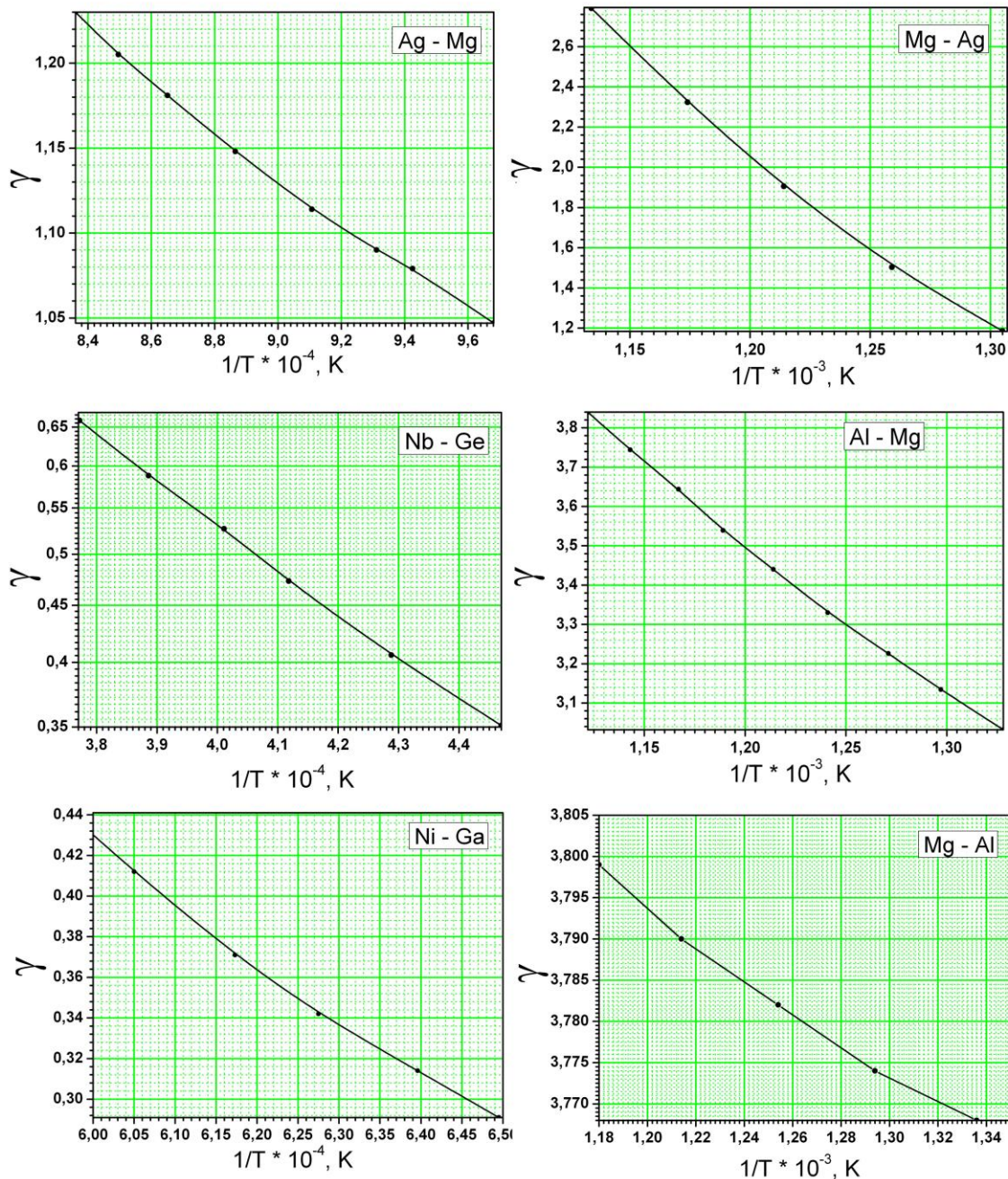


Рис. 2. Значения коэффициента активности второго компонента в твердой α -фазе в зависимости от обратной температуры для систем: Ag–Mg, Nb–Ge, Mg–Al, Mg–Ag, Al–Mg, Ni–Ga

Значения термодинамических величин исследуемых систем для выбранных температур и концентраций

Система	$T, ^\circ C$	$x_{сг}, ат. \%$	k_0	$H, Дж/моль$	γ	Активность, %
1	2	3	4	5	6	7
Ag–Mg	904	7,6	0,65	1825	1,21	9,13
	825	18,1	0,75	985	1,11	20,17
	788	23,5	0,80	671	1,08	25,22
Nb–Ge	2341	1,3	0,20	-10190	0,63	0,79
	2220,1	3,1	0,26	-13270	0,53	1,63
	2011	7,6	0,41	-18190	0,38	2,91

1	2	3	4	5	6	7
Mg–Al	602	2,7	0,29	9739	3,82	10,32
	525,7	6,7	0,33	8852	3,80	25,35
	475,2	9,8	0,37	8238	3,77	36,89
Mg–Ag	579	0,8	0,09	5959	2,32	1,86
	521	2	0,15	2684	1,50	3,01
	493	3	0,19	1082	1,19	3,56
Al–Mg	601,6	3,3	0,29	9583	3,74	12,35
	550,9	7,2	0,34	8375	3,40	24,50
	498,3	12	0,40	7312	3,13	37,60
Ni–Ga	1402	3,6	0,37	-11370	0,44	1,57
	1347	7,5	0,44	-13320	0,37	2,79
	1290,6	12,4	0,53	-15050	0,31	3,89

ВЫВОДЫ

Определены значения и температурные зависимости энтальпии растворения $\overline{\Delta H}_B^\alpha$ малорастворимого второго компонента для систем Ag–Mg, Nb–Ge, Mg–Al, Mg–Ag, Al–Mg, Ni–Ga. Выявлено, что при снижении температуры раствора наблюдается уменьшение парциальных энтальпий растворения второго компонента.

Системы Nb–Ge и Ni–Ga характеризуются отрицательным значением $\overline{\Delta H}_B^\alpha$, что указывает на экзотермический процесс растворения германия в ниобии и галлия в никеле. В системах Ag–Mg, Mg–Al, Mg–Ag, Al–Mg растворение второго компонента происходит с поглощением тепла.

Полученные данные по зависимости коэффициентов активности γ_B^α от температур показывают, что в исследуемых системах с уменьшением температуры растворения наблюдается незначительное снижение (в 1,2–2,1 раза) значения коэффициентов активности для исследуемых систем.

Для исследуемых систем определены активности a_B^α компонентов в насыщенной твердой фазе в зависимости от температуры и концентрации. Наблюдается увеличение активностей растворения второго компонента при снижении температуры в заданном интервале температур и концентраций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Н.П. Лякишев. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*: Справочник в 3-х т. М.: «Машиностроение», 1996, т. 1, 991 с.; т. 2, 1997, 1023 с.; т. 3, 2001, 872 с.
2. A.P. Shcherban, O.A. Datsenko. Determination of the thermodynamic quantities of binary metal systems with low solubility of components in the solid α -phase // *East Eur. J. Phys.* 2018, v. 5, N 3, p. 75-81.
3. А.П. Щербань. Предельные коэффициенты распределения малорастворимых примесей в металлах // *Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична «Ядра, частинки, поля»*. 2011, №946, в. 1(49), с. 75-80.
4. A.P. Scherban', O.A. Datsenko. Analysis of phase diagrams of binary metal systems in the field at low concentration of components // *Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Nuclei, particles, fields"*. 2013, N 1069, issue 4(60), p. 95-99.
5. 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.
6. R.A. Svellin. *Solid phase thermodynamics* // М.: «Metallurgiya», 1968, 316 p.
7. И. Бартел, Э. Буринг, К. Хайн, Л. Кухарж. *Кристаллизация из расплавов*: Справ. изд. / Пер. с нем. М.: «Металлургия», 1987, 320 с.

Статья поступила в редакцию 04.10.2019 г.

РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ БІНАРНИХ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМ З ОБМЕЖЕНОЮ РОЗЧИННІСТЮ КОМПОНЕНТІВ У ТВЕРДІЙ α -ФАЗІ

О.П. Щербань, О.А. Даценко

В області первинної твердої α -фази для систем з обмеженою розчинністю зроблено розрахунок значень таких термодинамічних величин, як парціальна ентальпія розчинення $\overline{\Delta H}_B^\alpha$, коефіцієнти активності γ_B^α і активність a_B^α компонентів у бінарних металевих системах. Вище зазначені величини визначали із співвідношень, які пов'язують ці параметри з рівноважним коефіцієнтом розподілу k_{OB} і відомими

термодинамічними величинами, такими як зміна ентальпії $\Delta H_{\text{пл}B}$ і зміна ентропії $\Delta S_{\text{пл}B}$ при плавленні компонента B . Розрахунок рівноважних коефіцієнтів розподілу виконували з використанням даних експериментально побудованих ліній солідусу і ліквідусу діаграм стану. Визначено значення і температурні залежності ентальпії розчинення для таких систем, як Ag–Mg, Nb–Ge, Mg–Al, Mg–Ag, Al–Mg, Ni–Ga, а також значення і залежності від температури розчинення коефіцієнтів активності γ_B^α та активність a_B^α другого компонента в цих системах.

COMPUTATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF BINARY METAL SYSTEMS WITH LIMITED SOLUBILITY OF COMPONENTS IN THE SOLID α -PHASE

A.P. Shcherban, O.A. Datsenko

In the region of the primary solid α -phase for systems with limited solubility thermodynamic quantities such as the partial enthalpy of dissolution $\overline{\Delta H}_B^\alpha$, the activity coefficients γ_B^α and the activities a_B^α in binary metal systems were calculated. The above-mentioned indicated values were determined from the relations that connect these parameters with the equilibrium distribution coefficient k_{OB} and known thermodynamic quantities, such as the enthalpy variation $\Delta H_{\text{пл}B}$ and entropy variation $\Delta S_{\text{пл}B}$ during melting of component B . The calculation of equilibrium distribution coefficients using data from experimentally constructed solidus and liquidus lines of state diagrams was performed. The values and temperature dependences of the dissolution enthalpy for such systems as Ag–Mg, Nb–Ge, Mg–Al, Mg–Ag, Al–Mg, Ni–Ga, as well as the values and dependences of the activity coefficients γ_B^α and activities a_B^α of the second component on these systems were determined.