

Корректность термодинамических свойств двойных сплавов, рассчитанных по модели идеальных ассоциированных растворов

М. А. Шевченко, В. Г. Кудин, В. С. Судацова

Описаны основные уравнения теории идеальных ассоциированных растворов для двойных сплавов. Проведен поиск оптимальных алгоритмов решения возникающих систем нелинейных уравнений, а также состава и свойств ассоциатов, исходя из имеющихся данных по термодинамическим свойствам и диаграмме состояния. Созданы расчётные программы на основе данных алгоритмов. Показана возможность применения предложенной модели для систематизации и уточнения данных по термодинамике и фазовым равновесиям в двойных сплавах. Комплекс программ успешно опробован на многих двойных металлических системах, в том числе Al—Co(Ni, La).

Ключевые слова: идеальные ассоциированные растворы, термодинамические активности, двойные сплавы.

Теория идеальных ассоциированных растворов (ИАР) объясняет отрицательные отклонения от идеальных растворов термодинамических свойств расплавов образованием в нём ассоциатов разноимённых атомов $A_i B_j$. При этом раствор системы А—В рассматривают как смесь мономеров A_1 , B_1 и ассоциатов $A_i B_j$, которые из них образуются. Равновесный состав такого раствора характеризуется протеканием N реакций:



и может быть найден решением системы из N уравнений, составленных по закону действующих масс:

$$K_n = \frac{x_n}{x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}}, \quad (2)$$

где K_n — константа равновесия реакции образования n -го ассоциата; x_n — мольная доля (активность) n -го ассоциата; x_{A_1}, x_{B_1} — мольные доли (активности) мономеров в расплаве.

Температурная зависимость константы равновесия, соответствующей реакции ассоциации, связана с термодинамическими характеристиками ассоциатов:

$$K_n = e^{\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}}, \quad (3)$$

где ΔS_n — энтропия образования n -го ассоциата; ΔH_n — энтальпия образования n -го ассоциата; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

В этом случае модель термодинамических свойств расплава подразумевает систему нелинейных уравнений, параметрами которой являются число, состав ассоциатов, а также их ΔS_n и ΔH_n :

$$x_n = \exp\left(\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{RT}\right) a_A^{i_n} a_B^{j_n}, \quad (4)$$

$$a_A = x_A \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N i_n x_n, \quad (5)$$

$$a_B = x_B \left[1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n\right] - \sum_{n=1}^N j_n x_n, \quad (6)$$

$$a_A + a_B + \sum_{n=1}^N x_n = 1, \quad (7)$$

$$\Delta H = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta H_n x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n}, \quad (8)$$

где $a_A \equiv x_{A_1}$, $a_B \equiv x_{B_1}$ — активности компонентов в расплаве, эквивалентные мольным долям соответствующих мономеров; x_A , x_B — мольные доли компонентов; ΔH — интегральная энтальпия смешения расплава.

С физической точки зрения для решения системы уравнений ИАР необходимо учитывать такие дополнительные условия:

$$0 < a_B < 1, \quad (9)$$

$$0 < a_A < 1, \quad (10)$$

$$0 < x_n < 1, \quad (11)$$

$$\Delta H_n < 0, \quad (12)$$

$$\Delta S_n < 0. \quad (13)$$

Кроме того, для большинства случаев можно принять, что энтальпия образования каждого из ассоциатов является более отрицательной, чем линейная комбинация энтальпий образования двух соседних ассоциатов, один из которых имеет меньшее содержание компонента В, а второй — большее (при этом мономеры можно тоже считать ассоциатами с

$\Delta H_n = 0$). Если $c_n = \frac{j_n}{i_n + j_n}$ и $c_{n-1} < c_n < c_{n+1}$,

$$\text{то } \Delta H_n < \frac{\Delta H_{n-1}(c_{n+1} - c_n) + \Delta H_{n+1}(c_n - c_{n-1})}{c_{n+1} - c_{n-1}}. \quad (14)$$

Для расчёта содержания ассоциатов и чистых компонентов при заданных температуре и мольных долях компонентов нами созданы следующие алгоритмы.

1. Для каждой совокупности концентраций ассоциатов можно найти энергию Гиббса смешения раствора. Если $\Delta G_n = \Delta H_n - T\Delta S_n$, то

$$\Delta G = RT \frac{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \sum_{n=1}^N x_n \left(\frac{\Delta G_n}{RT} + \ln x_n\right)}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1)x_n}. \quad (15)$$

Равновесный раствор имеет наименьшее среди всех других растворов значение ΔG . Тогда необходимо решить задачу-поиск минимального значения функции N переменных, которая является непрерывной, не имеет локальных минимумов и дифференцируема во всей области определения, кроме граничных значений с $x_n = 0$, $x_A = 0$ или $x_B = 0$. Для этого можно использовать разные численные методы, но не все они одинаково эффективны. Так, метод наискорейшего спуска может сходиться очень медленно из-за больших (на несколько порядков) отличий в частных производных ΔG по разным x_n . Для получения грубого приближения наиболее быстрым является метод случайного поиска (поочерёдное изменение x_n с сохранением результатов, которые приводят к уменьшению ΔG). Этот метод — наиболее надёжный, но для получения точного решения он не очень выгоден, потому что для образования каждой новой значащей цифры в x_n необходимо одинаковое количество расчётов. В случае грубого приближения (1—2 знака) это допустимо, но для 15—16 знаков программа работает слишком долго.

2. Метод Ньютона имеет намного лучшую сходимость, когда значения x_n уже близки к точным. Но он не может использоваться в начале расчётов (исключением являются системы только с 1—2 ассоциатами). По этому методу необходимо найти точку, в которой все производные $\frac{\partial \Delta G}{\partial x_n} = 0$, решив систему линейных уравнений типа

$$\sum_{m=1}^N \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x_n \partial x_m} \Delta x_m + \frac{\partial \Delta G}{\partial x_n} = 0, \text{ где } n \text{ принимает значения от } 1 \text{ до } N. \text{ Однако}$$

первые, а тем более вторые производные ΔG имеют слишком сложный вид, и нахождение их как аналитически, так и численно было бы нерациональным.

Однако существует более рациональный метод, который заключается в приведении к нулю не $\frac{\partial \Delta G}{\partial x_n}$, а скоростей реакций $i_n A_1 + j_n B_1 \rightleftharpoons A_n B_m$,

которые равняются $v_n = k_n (x_n^{i_n} x_n^{j_n} e^{\frac{\Delta G_n}{RT}} - x_n)$. Для нахождения точки, в которой все $v_n = 0$, абсолютные значения k_n несущественны и для упрощения их можно приравнять к единице. Тогда необходимо решить систему линейных уравнений типа $\sum_{m=1}^N \frac{\partial v_n}{\partial x_m} \Delta x_m + v_n = 0$, причём $\frac{\partial v_n}{\partial x_m}$ имеет

относительно простой аналитический вид:

$$\frac{\partial v_n}{\partial x_m} = \begin{cases} x_{.1}^{i_n-1} x_{.1}^{j_n-1} e^{\frac{\Delta G_n}{RT}} (i_n p_m x_{.1} + j_n q_m x_{.1}), m \neq n, \\ x_{.1}^{i_n-1} x_{.1}^{j_n-1} e^{\frac{\Delta G_n}{RT}} (i_n p_m x_{.1} + j_n q_m x_{.1}) - 1, m = n, \end{cases}$$

где $p_m = x_A (i_m + j_m - 1) - i_m$, $q_m = x_B (i_m + j_m - 1) - j_m$. Следует заметить, что значения p_m , q_m и $e^{\frac{\Delta G_n}{RT}}$ не изменяются в процессе итераций по методу

Ньютона, потому их можно вычислить однократно в начале решения. Тогда при вычислениях используются только математические действия умножения и сложения, благодаря чему достигается достаточно высокая скорость. В большинстве случаев для получения результата с максимальной возможной точностью (15—16 знаков) достаточно только 2—4 итераций. Но для этого сначала необходимо найти хотя бы грубое приближение значений x_n .

3. Очень перспективным методом получения первого приближения является также использование итераций вида $\Delta x_n = -\frac{v_n}{\sum_{m=1}^N \frac{\partial v_m}{\partial x_n}}$. При этом

необходима проверка того, что ΔG уменьшается на данной итерации.

Следовательно, наиболее быстрой методикой расчёта x_n является применение метода 3 для получения первого приближения, далее — итераций по методу 2. И лишь в отдельных случаях необходимо использование достаточно медленного, но наиболее универсального метода 1.

Если известны концентрации x_n всех ассоциатов и чистых компонентов, а также энергии Гиббса чистых компонентов и их соединений в твёрдом состоянии, то несложно рассчитать, является ли термодинамически выгодной кристаллизация определённого твёрдого соединения или чистого компонента из раствора при данной температуре. Для этого нужно найти химические потенциалы чистых компонентов в растворе: $\mu_{A_1} = RT \ln x_{A_1}$, $\mu_{B_1} = RT \ln x_{B_1}$. Выпадение из расплава чистого компонента А является выгодным, если энергия Гиббса кристаллизации его $\Delta G_{\text{крст}}(A) = T\Delta S_{\text{пл}}(A) - \Delta H_{\text{пл}}(A) < \mu_{A_1}$, причём $\Delta H_{\text{пл}}(A)$ и

$\Delta S_{\text{пл}}(A) = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(A)}{T_{\text{пл}}(A)}$ являются хорошо известными величинами.

Аналогично для кристаллизации компонента В необходимо, чтобы $\Delta G_{\text{крст}}(B) = T\Delta S_{\text{пл}}(B) - \Delta H_{\text{пл}}(B) < \mu_{B_1}$, для кристаллизации интерметаллида

$A_n B_j$ — чтобы $\Delta_r G(A_n B_j) = \frac{i_n \Delta G_{\text{крст}}(A) + j_n \Delta G_{\text{крст}}(B)}{i_n + j_n} < \frac{\mu_{A_1} i_n + \mu_{B_1} j_n}{i_n + j_n}$.

С учетом изложенного можно решить прямую термодинамическую задачу — построить диаграмму состояния системы А—В, исходя из данных по свойствам ассоциатов в этой системе. При этом для каждого значения концентрации необходимо найти температуру, при которой из расплава выпадает хотя бы один чистый компонент или интерметаллид. Сделать это можно, например, выбрав вначале достаточный температурный интервал, который гарантированно содержит в себе температуру ликвидуса, и найти последнюю методом двоичного поиска, с каждой итерацией уменьшая интервал возможной температуры вдвое.

Следует заметить, что энтальпии образования твёрдых интерметаллидов тоже подчиняются тому же условию, что и ассоциаты в растворе: $\Delta H_n < \frac{\Delta H_{n-1}(c_{n+1} - c_n) + \Delta H_{n+1}(c_n - c_{n-1})}{c_{n+1} - c_{n-1}}$. Это правило нарушается

лишь в отдельных случаях, когда интерметаллид становится термоди-

намически неравновесным при снижении температуры (тогда он распадается на два соседних).

Изложенное справедливо только для строго стехиометрических соединений. При образовании твёрдых растворов чистыми компонентами или интерметаллидами расчёт в некоторой области значительно усложняется. В первом приближении зависимость энергии Гиббса смешения для твёрдых растворов на основе чистых компонентов А, В и интерметаллидов $A_{i_n}B_{j_n}$, которые обозначим как α , β и γ , можно выразить такими функциями:

$$\begin{aligned}\Delta_f G(\alpha) &= RT(c \ln c + (1-c) \ln(1-c)) + A_\alpha c + B_\alpha c^2; \\ \Delta_f G(\beta) &= RT(c \ln c + (1-c) \ln(1-c)) + A_\beta (1-c) + B_\beta (1-c)^2; \\ \Delta_f G(\gamma) &= \Delta G_{\alpha\beta} + A_\gamma (c - c_n) + B_\gamma (c - c_n)^2,\end{aligned}$$

где c — мольная доля компонента В в данной фазе, $c_n = \frac{j_n}{i_n + j_n}$.

Коэффициенты $A_{\alpha,\beta,\gamma}$, $B_{\alpha,\beta,\gamma}$ подбирают таким образом, чтобы модель лучше всего согласовывалась с диаграммой состояния. Заметим, что $B_{\alpha,\beta,\gamma}$ всегда являются положительными, а при уменьшении области гомогенности до чистого стехиометрического соединения или чистого компонента $B_{\alpha,\beta,\gamma} \rightarrow +\infty$. Даже такая упрощённая модель твёрдых растворов требует достаточно большого количества расчётов, связанных с двоичным поиском того состава твёрдого раствора, который будет первым выпадать из расплава. Иногда в случае широких и асимметрических областей гомогенности для интерметаллидов, что наблюдается, к примеру, в системах Al—Co(Ni), необходимо введение двух разных значений параметра B_γ для левой и правой сторон диаграммы состояния относительно этого интерметаллида (соответственно, AlCo и AlNi).

Таким образом, описаны методы выведения термодинамических свойств расплавов системы А—В и её диаграммы состояния из свойств ассоциатов по модели ИАР. Однако нужно научиться решать ещё и обратную задачу, поскольку как раз свойства ассоциатов практически всегда недоступны для непосредственного изучения. Для этой цели нами использована оптимизация — уменьшение суммы квадратов погрешностей рассчитанных энтальпий смешения и координат точек диаграммы состояния в сравнении с экспериментально найденными. Обычно учитываются также все описанные ограничения, иногда можно ввести в качестве констант достоверные значения энтальпий образования твёрдых интерметаллидов. При оптимизации лучше применять методы случайного поиска и Хука—Дживса. На практике оказалось, что наиболее быстрая оптимизация наблюдается при поочерёдном применении обоих методов.

Конечным результатом является набор значений энтальпий и энтропий образования ассоциатов и твёрдых интерметаллидов, которые согласуются со всеми экспериментальными данными относительно жидких и твёрдых сплавов данной системы А—В. Однако иногда полного согласия достичь не удаётся. Причиной этого может быть неправильный выбор ассоциатов или недостоверность экспериментальных данных.

Состав ассоциатов не всегда точно совпадает с составом всех интерметаллидов, образующихся в данной системе. Во-первых, в расплавах системы А—В вначале всегда формируется простейший ассоциат АВ, причём его концентрация часто является наибольшей в сравнении со всеми остальными ассоциатами. Это не удивительно, потому что минимальное значение интегральной энтальпии смешения обычно находится не очень далеко от эквимолярного состава, а для подавляющего большинства металлических систем — в пределах $0,33 < x_B < 0,67$. Близость минимума ΔH к $x_B = 0,33$ или $0,67$ означает наибольшую устойчивость ассоциатов A_2B или соответственно AB_2 . Наконец, в расплавах многих систем также в сравнительно небольшом количестве могут существовать ассоциаты A_3B , AB_3 , а иногда даже A_4B или AB_4 . Рост количества атомов в ассоциате сопровождается прогрессирующим уменьшением энтропии, тогда как энергетические эффекты образования значительны только для АВ, A_2B и AB_2 . То есть ассоциаты с большим количеством атомов являются термодинамически невыгодными особенно при высоких температурах. Поэтому в металлических системах могут присутствовать лишь следы таких ассоциатов, как A_2B_2 , A_2B_3 , A_3B_2 , A_5B , AB_5 . Характерно, что при значительной величине размерного фактора (например, при $r_B > r_A$) повышается устойчивость ассоциатов с большим количеством атомов меньшего размера — в данном случае A_2B , A_3B , A_4B .

Таким образом, несмотря на то, что модель ИАР гарантирует точную адекватность всех термодинамических свойств расплавов только при учёте всех возможных ассоциатов, для практического использования их число следует ограничить четырьмя—пятью для систем с сильным межкомпонентным взаимодействием и двумя—тремя — для систем со слабыми экзотермическими эффектами смешения расплавов. При введении в расчёт большого количества ассоциатов (которые присутствуют лишь с очень малыми концентрациями) расчёт существенно замедляется, а при уменьшении их количества — теряется точность корреляции с экспериментальными данными.

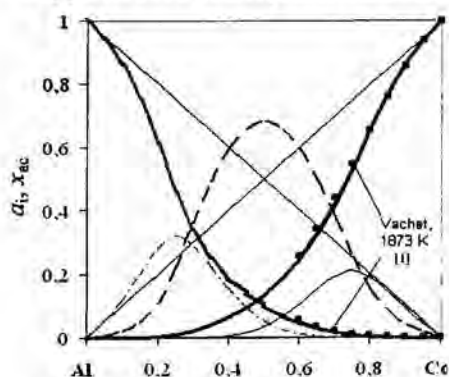


Рис. 1. Активности чистых компонентов и ассоциатов в расплавах Al—Co при 1800 К, рассчитанные по модели ИАР, и литературные данные [1]: — — Al, Co; - · - · — Al_3Co ; - - - - $AlCo$; ····· — $AlCo_3$.

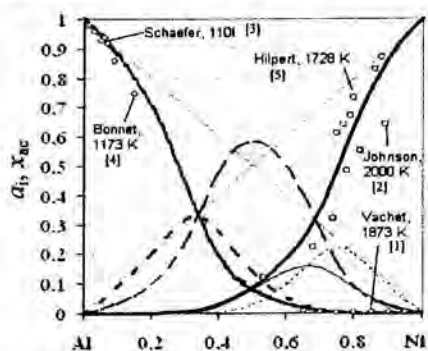
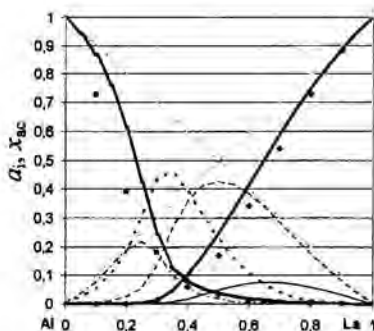


Рис. 2. Активности чистых компонентов и ассоциатов в расплавах Al—Ni при 1800 К, рассчитанные по модели ИАР, и литературные данные [1—5]: — — Al, Ni; - · - · — Al_2Ni ; - - - - $AlNi$; ····· — $AlNi_3$.

Рис. 3. Активности чистых компонентов и ассоциатов в расплавах Al—La при 1700 К, рассчитанные по ИАР: — Al, La; - - - Al₃La; - - - Al₂La; - - - AlLa; — AlLa₂; ■ — Al [5]; ♦ — [5].



Для систем, недостаточно исследованных экспериментально, также наблюдается неполное согласование после оптимизации. В этом случае выделение наиболее достоверных данных и сравнение их с подобными металлическими системами позволяет найти ошибку и заменить значение данного термодинамического свойства или координаты на диаграмме состояния на уточнённое.

Оптимизация по модели ИАР также позволяет скорректировать мелкие (в пределах погрешности эксперимента) неточности в определённых энтальпиях смешения расплавов, а также экстраполировать термодинамические свойства на неисследованную область концентраций. В качестве примера можно рассмотреть двойные системы Al—Co(Ni, La), для которых нам удалось получить согласованные термодинамические модели жидких и твёрдых сплавов и диаграммы состояния, согласующиеся с экспериментальными данными [1—6] (рис. 1—3). На рисунках видно, что в основном для перечисленных систем наблюдается довольно хорошее согласие между рассчитанными и экспериментально измеренными активностями чистых компонентов расплавов. Дополнительным подтверждением корректности нашей методики моделирования является совпадение рассчитанной по ней линии ликвидуса с литературными данными.

Таким образом, имея достоверные данные по термохимическим свойствам расплавов и интерметаллидов, по модели ИАР можно корректно рассчитать активности компонентов, энтропии смешения растворов сложных в экспериментальном отношении объектов.

1. *Vachet F.* Sur la thermodynamique des systems liquides (Fe, Al, O); (Co, Al, O); (Ni, Al, O) dans la zone riche en fer, cobalt or nickel a 1600 °C / F. Vachet, F. Desret, E. Bonnier // C. R. Acad. Sci., Paris. — 1965. — 260, No. 6. — P. 453—456.
2. *Johnson G. R.* Activities of components in liquid nickel-aluminium alloys / G. R. Johnson, L. D. Palmer // High Temp. — High Press. — 1980. — 12. — P. 261—265.
3. *Shaefer S. C.* Thermodynamic properties of liquid Ni—Al alloys / S. C. Shaefer, N. A. Gokcen // High Temp. Sci. — 1979. — 11. — P. 31—37.
4. *Bonnet M., Rogl J.* EMF investigation of Al—Si, Al—Fe—Si and Al—Ni—Si liquid alloys / M. Bonnet, J. Rogl, R. Castanet // Thermochem. Acta. — 1989. — 155. — P. 39—56.
5. *Hilpert K.* Thermochemical properties of liquid alloys of Ni—Al system / [K. Hilpert, M. Moller, H. Gerald, H. Nickel] // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1990. — B. 94. — S. 40—43.
6. *Зайцев А. И.* Термодинамика и аморфизация расплавов Al—La / [А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, В. В. Мальцев и др.] // Докл. РАН. — 2003. — 393, № 3. — С. 357—360.

Самоузгодження термодинамічних властивостей подвійних сплавів за моделлю ідеальних асоційованих розчинів

М. О. Шевченко, В. Г. Кудін, В. С. Судавцова

Описано основні рівняння теорії ідеальних асоційованих розчинів для подвійних сплавів. Проведено пошук оптимальних алгоритмів розв'язку систем нелінійних рівнянь, що виникають, а також складу і властивостей асоціатів, виходячи з наявних даних з термодинамічних властивостей і діаграми стану. Створено розрахункові програми на основі даних алгоритмів. Показано можливість застосування даної моделі для систематизації та уточнення даних з термодинаміки і фазових рівноваг у подвійних розплавах. Комплекс програм успішно випробувано на багатьох подвійних металічних системах, у тому числі Al—Co(Ni, La).

Ключові слова: ідеальні асоційовані розчини, термодинамічні активності, подвійні сплави.

Self-coordination of thermodynamic properties of binary alloys using the model of ideal associated solutions

M. O. Shevchenko, V. G. Kudin, V. S. Sudavtsova

Fundamental equations of the theory of ideal associated solutions for binary alloys are described. A search of optimal algorithms of solving appearing systems of non-linear equations, and finding the composition and properties of associates from the available data of the thermodynamic properties and phase diagram is conducted. Programs for calculations using these algorithms are created. A possibility of using this model for systematization and precision enhancing of data on the thermodynamics and phase equilibriums in the binary alloys is shown. The complex of programs is successfully verified on a number of binary metallic systems, including Al—Co(Ni, La) ones.

Keywords: ideal associated solutions, thermodynamic properties, binary alloys.