

# ОЦЕНКА ПРЕДЕЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*А.П. Щербань, Г.П. Ковтун*

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

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

Разработан расчетный метод для оценки предельной растворимости малорастворимых компонентов при эвтектических превращениях в бинарных металлических системах. Предложенный подход включает следующие этапы исследования: определение предельных коэффициентов распределения элементов  $k_{0\text{limB}}$ , которые имеют низкую растворимость (отсутствие линий ликвидуса в углу диаграммы состояния); расчет равновесных коэффициентов распределения  $k_{0\text{B}}$  при температуре и составе эвтектического превращения; определение предельных концентраций растворенного вещества в твердой фазе  $x_{\text{SBE}}$  при эвтектических превращениях двойных систем А-В.

## ВВЕДЕНИЕ

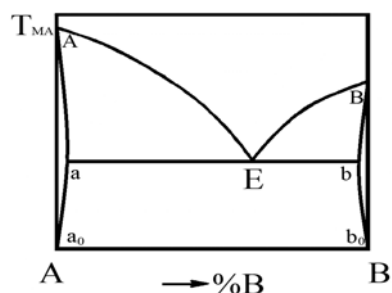
Анализ известных на сегодняшний день диаграмм состояния (ДС) бинарных металлических систем [1, 2] показывает, что в основной своей массе они образуют со стороны основного компонента эвтектику или перитектику как на основе чистых элементов, так и твердых растворов, а также эвтектику из чистого компонента или раствора на его основе с химическим соединением.

Как известно, случаев абсолютной нерастворимости элементов друг в друге не существует в природе, и потому образование сплавов на основе чистых компонентов (без взаимной растворимости) является маловероятным. Для большинства бинарных систем взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии до сих пор или совсем не изучена, или изучена в ограниченной области температур. Например, к таким системам относятся отдельные двойные системы кадмия, цинка и бинарные системы теллура практически со всеми элементами периодической системы. В некоторых двойных системах (Zn-Mg, Zn-Sn, Cd-Pb, Cd-Sn, Te-Pb, Te-Sn и др.) установленные области твердых растворов настолько узкие ( $< 1$  ат.%), что точное экспериментальное определение интервала кристаллизации (плавления) твердого раствора не представляется возможным. Информация о поведении второго компонента при низком его содержании в основе представляет практический интерес, с точки зрения глубокой очистки металлов или равномерного распределения второго элемента при формировании сплавов для обеспечения однородности электрофизических, механических и других свойств материалов. Целью данной работы является развитие расчетного подхода для оценки предельной растворимости компонентов в твердом состоянии при эвтектических превращениях в бинарных системах кадмия, цинка и теллура.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Большей частью эвтектики состоят не из чистых компонентов, а из насыщенных твердых растворов, причем предельные концентрации насыщения (точ-

ки  $a$  и  $b$  на рис. 1) в разных системах могут быть в зависимости от природы компонентов самыми различными. В некоторых случаях предел насыщения твердого раствора лежит весьма близко к чистому компоненту, а линии солидуса  $Aa$  и  $Bb$  (см. рис. 1) такого твердого раствора почти сливаются с осями ординат, отвечающими чистым компонентам. При таком взгляде все существующие ДС с эвтектикой должны иметь вид, как на рис. 1. Нахождению точек пределов насыщения ( $a$  или  $b$ , см. рис.1) твердых растворов расчетным методом на основе анализа известных экспериментально построенных ДС и анализа термодинамических зависимостей при фазовых превращениях жидкость–твердое тело и посвящена данная работа.



*Рис. 1. Диаграмма состояния с ограниченной растворимостью компонентов (схематично)*

Известна связь коэффициента распределения (КР) примеси с равновесной концентрацией твердого раствора. Для некоторых элементов (Si, Ge, Cu, Mo, Al, Fe и др.) обнаружена надежная и теоретически обоснованная корреляция между равновесным КР и максимальной растворимостью примеси [3-5]. Термодинамический смысл такой взаимосвязи с учетом ретроградной растворимости проанализирован в работе [6].

В основу расчетов предельной растворимости второго компонента в твердой фазе при эвтектическом превращении взято следующее выражение:

$$k_{0\text{BE}} = \frac{x_{\text{SBE}}}{x_{\text{LBE}}}, \quad (1)$$

где  $k_{0BE}$  – равновесный коэффициент распределения растворенного компонента В при эвтектическом превращении;  $x_{LBE}$  – концентрация компонента В в жидкой фазе в точке эвтектики;  $x_{SBE}$  – предельная растворимость элемента В в твердой фазе на линии эвтектики (точка *a*).

Известно, что равновесный КР  $k_{0B}$  зависит от температуры и концентрации [3-6].

Термодинамический расчет температурной зависимости равновесного КР в предположении идеального поведения системы приведен в работе [3], в которой получено следующее выражение:

$$\ln k_{0B}^A = \ln k_{0\lim B}^A \cdot \frac{T_{MA}}{T} - \frac{\Delta S_{MB}}{R} \left( \frac{T_{MA}}{T} - 1 \right), \quad (2)$$

где  $k_{0\lim B}^A$  – предельный коэффициент распределения компонента В в А;  $T_{MA}$  – температура плавления основного компонента А;  $T$  – температура на линии ликвидус;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\Delta S_{MB}$  – энтропия плавления компонента В.

Исходя из предпосылок, справедливых для идеальных разбавленных растворов, в работе [7] для зависимости КР от концентрации приведено следующее уравнение:

$$k_{0B}^A = k_{0\lim B}^A / (1 - x_{LBE})^\alpha, \quad (3)$$

в котором показатель степени  $\alpha$  определяется по формуле

$$\alpha = (1 / \Delta S_{MA}) (R \cdot \ln k_{0\lim B}^A + \Delta S_{MB}), \quad (4)$$

где  $\Delta S_{MA}$  – энтропия плавления компонента А;  $k_{0\lim B}^A$ ,  $R$ ,  $\Delta S_{MB}$  – те же параметры, что и в уравнении (2).

В выражениях (2)-(4) важными параметрами являются предельные КР  $k_{0\lim B}^A$ , значения которых позволяют выполнить оценку предельной растворимости компонентов в твердом состоянии при эвтектических превращениях в бинарных системах. Ранее авторами этой работы был предложен новый подход для определения  $k_{0\lim B}^A$ . Данный подход заключается в сочетании теоретических расчетов определения равновесных КР  $k_{0B}$  по термодинамическим параметрам и математического анализа только линии ликвидуса двойных диаграмм состояния [8, 9]. Это позволило получить для определения  $k_{0\lim B}^A$  следующее выражение:

$$k_{0\lim B}^A = 1 + \frac{100 \cdot q_{LB} \cdot \Delta H_{MA}}{R \cdot T_{MA}^2}, \quad (5)$$

где  $q_{LB}$  – коэффициент регрессии аппроксимирующего уравнения линии ликвидуса;  $\Delta H_{MA}$  – энтальпия плавления основного вещества;  $T_{MA}$  и  $R$  – те же параметры, что и в уравнении (2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения предельной растворимости второго компонента в основе при эвтектических превращениях  $x_{SBE}$  определяли из выражения (1) по вычисленным значениям равновесных КР  $k_{0BE}$  из уравнений (2) и (3). В таблице приведены результаты таких расчетов для отдельных конкретных систем Cd, Zn и Te с указанными элементами. Выбор этих систем обусловлен тем, что они относятся к системам с ничтожно низкой растворимостью второго компонента в основе.

Для расчетов, приведенных в таблице равновесных КР  $k_{0BE}$ , использовали следующие термодинамические параметры:  $R = 8,31$  Дж·моль<sup>-1</sup>·град<sup>-1</sup>,  $T_{Mcd} = 594$  К,  $T_{Mzn} = 693$  К,  $T_{Mte} = 723$  К, значения  $\Delta S_{MA}$  и  $\Delta S_{MB}$  брали из справочника [3], значения температур  $T$  в уравнении (2) для эвтектических температур  $T = T_E$  и эвтектические концентрации  $x_{LBE}$  в выражении (3) брали из ДС [1, 2].

Величины предельных растворимостей при эвтектических превращениях  $x_{SBE}$  вычислены по значениям  $k_{0BE}$ , определенным из выражения (2), как более точным значениям, по сравнению с концентрационной зависимостью определения  $k_{0BE}$  по уравнению (3), так как температуры эвтектик на ДС определены более точно, чем составы эвтектических растворов. Тем не менее, наблюдается хорошее совпадение значений  $k_{0BE}$ , полученных разными подходами. Близости значений  $k_{0BE}$  и  $k_{0\lim B}$  обусловлены низкими значениями концентраций предельных растворимостей  $x_{SBE}$ , а это, как показано в работах [8, 9], является следствием приближения значения равновесного КР к его предельному значению. Для систем Cd-Pb, Cd-Tl и Zn-Ga значения  $k_{0BE}$ , а следовательно, и предельные растворимости  $x_{SBE}$  не определяли из-за высоких значений концентраций эвтектического превращения для второго компонента  $x_{LBE} > 0,7$  ат. долей, что может приводить к значительным погрешностям в определении этих величин. Погрешность приведенных в таблице данных определяется точностью построения диаграмм состояния и отклонением поведения данных систем от идеального, что может составлять значение более 10%.

Обращает на себя внимание выражение (3), в котором присутствует «энтропийный» коэффициент (показатель степени)  $\alpha$ , который имеет для каждой пары элементов А-В свое специфическое значение. Из таблицы видно, что коэффициент  $\alpha$  может принимать как положительное, так и отрицательное значение.

Значения расчетных равновесных коэффициентов распределения  $k_{0BE}$  и предельных концентраций растворимости в твердой фазе  $x_{SBE}$  при эвтектических превращениях бинарных систем Cd, Zn и Te с компонентами В

Система	Предельные КР $k_{0limB}^A$ [8, 9]	Показатель степени $\alpha$	Равновесные КР		Концентрация компонента В	
			$k_{0BE}^A$ (2)	$k_{0BE}^A$ (3)	$x_{LBE}$ , ат.%	$x_{SBE}$ , ат.%
Cd-Na	0,57	0,22	0,42	0,58	5,5	2,31
Cd-Sb	0,60	1,70	0,49	0,69	8,0	3,92
Cd-Ga	0,41	1,06	0,31	0,52	19,5	6,05
Cd-Pb	0,19	- 0,56	0,13	–	72,0	–
Cd-Tl	0,05	- 1,59	0,02	–	72,8	–
Zn-Ge	0,33	2,0	0,29	0,37	5,5	1,59
Zn-Mg	0,12	- 9,74	0,092	0,32	7,7	0,71
Zn-Sn	0,07	- 0,77	0,09	–	85,0	–
Te-Al	0,08	- 0,32	0,072	0,076	11	0,94
Te-Cu	0,05	- 0,63	0,024	0,04	28	0,69
Te-Hg	0,11	- 0,35	0,10	0,11	12	1,19
Te-Pb	0,12	- 0,39	0,096	0,11	14,5	1,39
Te-Na	0,13	- 0,41	0,11	0,12	12,5	1,38
Te-Ga	0,40	0,44	0,43	0,41	13	5,59
Te-In	0,30	- 0,098	0,28	0,29	10	2,8
Te-Ge	0,02	- 0,08	0,008	0,019	15	0,12
Te-Sb	0,03	- 0,29	0,024	0,029	11	0,26
Te-Sn	0,17	- 0,032	0,054	0,169	16	0,86
Te-As	0,006	- 1,1	0,0015	0,004	25	0,036

Отрицательные значения  $\alpha$  наблюдаются в системах с ретроградной растворимостью [3, 6, 7]. Тем самым открывается возможность предсказывать появление ретроградной растворимости. (Ретроградная растворимость – это когда максимум растворимости второго компонента в твердом растворе находится выше эвтектической температуры, рис. 2).

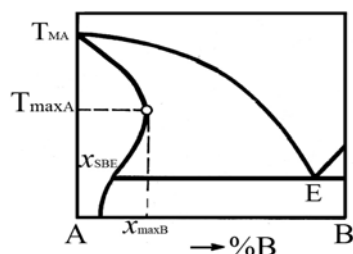


Рис. 2. Диаграмма состояния с ретроградной растворимостью компонента В (схематично)

Тенденция к отрицательной (ретроградной) растворимости непосредственно связана с относительной парциальной энтальпией  $\Delta\bar{H}_B^\alpha$  растворенного элемента в твердом растворителе. Причиной того, что ретроградная растворимость не наблюдается у большинства металлических систем, является то, что  $\Delta\bar{H}_B^\alpha$  имеет слишком низкое значение. Из обсуждений, приведенных в [10], следует, что высокое значение  $\Delta\bar{H}_B^\alpha$  связано с заметной растворимостью элемента В в  $\alpha$ -фазе. В результате этого явление ретроградной растворимости, как правило, наблюдается только в системах с низкой растворимостью. Хорошо изученные системы германия и кремния, которые являются растворителями вторых элементов, относятся к системам такого типа [4, 11]. Представляют интерес построения кривых реальной рас-

творимости в твердой фазе металлических систем при низкой концентрации растворенного элемента и определения его максимальной растворимости  $x_{maxB}$  (см. рис. 2) при ретроградной растворимости, что будет являться следующим этапом исследований в этом направлении.

Как видно из приведенных в таблице данных по значениям  $\alpha$ , ретроградная растворимость будет проявляться в таких системах, как Cd-Pb, Cd-Tl, Zn-Mg, Zn-Sn, и, практически, во всех системах теллура с представленными компонентами, за исключением системы Te-Ga.

Анализ литературных данных по исследованным в данной работе двойным системам Cd, Zn и Te с указанными в таблице элементами показывает, что растворимости их при эвтектической температуре экспериментально не определены. Это не позволяет сделать сравнение расчетных величин растворимости с экспериментальными.

## ВЫВОДЫ

На основе анализа известных ДС и термодинамических зависимостей при фазовых превращениях жидкость–твердое тело предложен расчетный подход определения равновесных КР  $k_{0BE}$  и предельных растворимостей  $x_{SBE}$  при эвтектических превращениях в бинарных системах с низкой растворимостью второго компонента. Приведены результаты таких расчетов для двойных систем Cd, Zn и Te с отдельными компонентами. Практически все исследованные системы показывают низкую предельную растворимость вторых компонентов при эвтектических превращениях. Предсказана возможная ретроградная растворимость в системах Cd-Pb, Cd-Tl, Zn-Mg, Zn-Sn и системах Te с такими компонентами, как Al, Cu, Hg, Pb, Na, In, Ge, Sb, Sn, As.

## 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. И. Бартел, Э. Буринг, К. Хайн, Л. Кухарж. *Кристаллизация из расплавов*: Справ. изд. / Пер. с нем. М.: «Металлургия», 1987. 320 с.
4. S. Fischler. Correlation between Maximum solid Solubility and Distribution Coefficient for Impurities in Ge and Si // *J. Appl. Phys.* 1962, v. 33, N 4, p. 1615.
5. А.В. Вахобов, В.Г. Худайбердиев, В.Н. Видгорович. О связи между коэффициентом распределения при кристаллизационной очистке и предельной растворимостью примеси в твердом состоянии // *ДАН ТаджССР*. 1968, т. XI, №8, с. 19-22.
6. Ф. Крёгер. *Химия несовершенных кристаллов*. М.: «Мир», 1969, 654 с.
7. В.Н. Романенко. Влияние концентрационной зависимости коэффициента сегрегации на перераспределение компонентов в бинарной системе при

направленной кристаллизации // *ФТТ*. 1960, т. II, №5, с. 867-869.

8. 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, с. 3-6.

9. А.П. Щербань. Предельные коэффициенты распределения малорастворимых примесей в металлах // *Вестник ХНУ им. В.Н. Каразина. Серия физическая «Ядра, частицы, поля»*. 2011, №946, в. 1/49/, с. 75-80.

10. Р.А. Свелин. *Термодинамика твердого состояния*. М.: «Металлургия», 1968, 314 с.

11. C.D. Thurmond, J.D. Struthers. Equilibrium thermochemistry of solid and liquid alloys of Germanium and of Silicon. II. The retrograde solid solubilities of Sb in Ge, Cu in Ge, and Cu in Si // *The Journal of Physical Chemistry*. 1953, v. 57, №8, p. 831-835.

Статья поступила в редакцию 05.06.2013 г.

## ОЦІНКА ГРАНИЧНОЇ РОЗЧИННОСТІ МАЛОРОЗЧИННИХ КОМПОНЕНТІВ ПРИ ЄВТЕКТИЧНИХ ПЕРЕТВОРЕННЯХ У БІНАРНИХ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМАХ

*О.П. Щербань, Г.П. Ковтун*

Розроблено розрахунковий метод для оцінки граничної розчинності малорозчинних компонентів при евтектичних перетвореннях у бинарних металевих системах. Запропонований підхід включає наступні етапи дослідження: визначення граничних коефіцієнтів розподілу елементів  $k_{0 \text{ limB}}$ , які мають низьку розчинність (відсутність ліній ліквідусу в куті діаграми стану); розрахунок рівноважних коефіцієнтів розподілу  $k_{0B}$  при температурі і складі евтектичного перетворення; визначення граничних концентрацій розчинної речовини в твердій фазі  $x_{SBE}$  при евтектичних перетвореннях подвійних систем А-В.

## ESTIMATION OF LIMITING SOLUBILITY OF LOW SOLUBLE COMPONENTS UNDER EUTECTIC TRANSFORMATIONS IN THE BINARY METALLIC SYSTEMS

*A.P. Shcherban', G.P. Kovtun*

The calculation approach for estimation of limiting solubility of low soluble components under eutectic transformations in the binary metallic systems is developed. Introduced approach inserts in the next stages of research: definition of the limiting distribution coefficients of elements  $k_{0 \text{ limB}}$  which have trace solubility in foundation (absence of liquidus curve in the angle of state diagram); calculation of the equilibrium distribution coefficients  $k_{0B}$  under temperature and composition of eutectic transformation; definition of limiting concentrations of solubility in the solid phase  $x_{SBE}$  under eutectic transformations of the binary systems A-B.