

Моделирование термодинамических свойств тройных расплавов по данным граничных двойных систем

В. Г. Кудин, М. А. Шевченко, Н. Г. Кобылинская,
В. С. Судавцова

Рассмотрены возможности моделирования термодинамических свойств сплавов тройных металлических систем из аналогичных для двойных граничных подсистем. Представлено сравнение наиболее типичных методов “геометрического” и аналитического моделирования. Проведен анализ расширения этих моделей на четырёхкомпонентные системы. Рассмотрено применение данных моделей на примере системы Al—Ni—Zr.

Ключевые слова: термодинамика, тройные расплавы, Al—Ni—Zr.

В последнее время значительное внимание уделяется выяснению возможностей расчёта термодинамических свойств тройных систем на основе данных о двойных граничных подсистемах. Это вызвано тем, что экспериментальное исследование термодинамических свойств жидких тройных металлических сплавов всегда требует существенных затрат труда и времени, а количество возможных многокомпонентных систем на порядок больше количества двойных, которые в настоящее время практически все исследованы, по крайней мере частично. Кроме того, не для всех тройных систем можно подобрать достаточно надёжный метод исследования, особенно в широких интервалах концентраций и в случае металлов с существенной разницей температур плавления.

Поэтому значительный практический интерес представляет возможность оценки термодинамических свойств тройной системы на основе данных о граничных двойных подсистемах. В последнее десятилетие разработан ряд методов, которые базируются на геометрических представлениях и позволяют в некоторой степени решать это задание.

“Геометрические” модели позволяют рассчитать определённое избыточное термодинамическое свойство тройного расплава (энтальпию, энтропию, энергию Гиббса смешения) как комбинацию аналогичных свойств двойных граничных подсистем с содержанием компонентов, соответствующим проведению некоторых линий на концентрационном треугольнике (которые обычно параллельны его сторонам или проходят через вершину) (рис. 1, 2).

Рассмотрим широко используемое уравнение Колера

$$H = H_A x_A^2 + H_B x_B^2 + H_C x_C^2. \quad (1)$$

В качестве функции H может выступать не только энтальпия смешения, а и любая другая избыточная

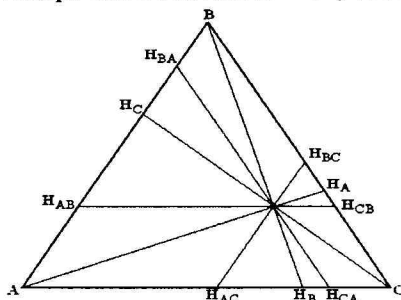


Рис. 1. Схемы и обозначения, используемые при описании “геометрических” моделей.

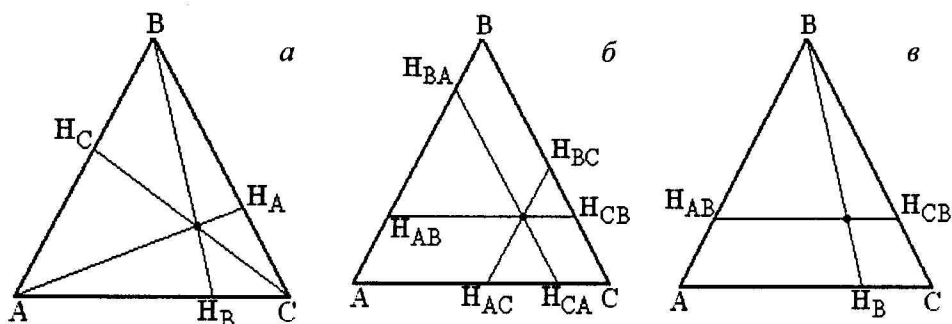


Рис. 2. Схемы и обозначения, используемые в уравнениях Колера (а), Колинэ (б), Бонье—Кабо и Тупа (в).

термодинамическая функция. Компоненты входят в это уравнение симметрично, благодаря чему нет необходимости подбирать их порядок по специальным критериям. Другой возможной симметричной комбинацией является уравнение

$$H = \left(\frac{H_{BA}x_B + H_{CA}x_C}{1-x_A} + \frac{H_{AB}x_A + H_{CB}x_C}{1-x_B} + \frac{H_{AC}x_A + H_{BC}x_B}{1-x_C} \right) / 2. \quad (2)$$

Его можно рассматривать как усреднение двух несимметричных комбинаций (зависят от порядка компонентов, $ABC = BCA = CAB \neq CBA = BAC = ACB$) — “правого” и “левого” уравнений Колинэ:

$$H = \frac{H_{CA}x_C}{1-x_A} + \frac{H_{AB}x_A}{1-x_B} + \frac{H_{BC}x_B}{1-x_C}; \quad (3)$$

$$H = \frac{H_{BA}x_B}{1-x_A} + \frac{H_{CB}x_C}{1-x_B} + \frac{H_{AC}x_A}{1-x_C}. \quad (4)$$

Также несимметричными являются уравнения Бонье—Кабо

$$H = \frac{H_{AB}x_A + H_{CB}x_C}{1-x_B} + H_B x_B \quad (5)$$

и Тупа

$$H = \frac{H_{AB}x_A + H_{CB}x_C}{1-x_B} + H_B x_B^2. \quad (6)$$

Они отличаются только множителем x_B . Для расплавов систем с экзотермическими энтальпиями смешения уравнение Бонье—Кабо всегда даёт более отрицательные значения. Однако для сплавов, обогащенных компонентом В, результаты, полученные по этому уравнению, являются не совсем корректными, особенно это касается парциальных энтальпий смешения компонентов А и С. Для этих двух уравнений желательно, чтобы граничная двойная подсистема А—С по свойствам была как можно ближе к идеальному раствору (в этом предельном случае $H_B = 0$, и уравнения дают одинаковые значения).

К сожалению, ни одна из рассмотренных моделей не даёт точного описания термодинамических свойств, например, в том случае, когда два компонента являются химически тождественными (как изотопы одного металла). Только уравнения Бонье—Кабо и Тупа можно применить в этой ситуации, однако необходимо задать в качестве этих компонентов именно А и С, что делает расчёт неавтоматическим, а потому лишь частным случаем точного расчёта.

Кроме “геометрических” моделей, в данное время широко используются полиномиальные выражения для термодинамических функций (метод Редлиха—Кистера): если для двойных граничных систем найдены выражения

$$\begin{aligned} H(A-B) &= x_A x_B (P_1 + P_2(x_B - x_A) + P_3(x_B - x_A)^2 + P_4(x_B - x_A)^3 \dots), \\ H(A-C) &= x_A x_C (Q_1 + Q_2(x_C - x_A) + Q_3(x_C - x_A)^2 + Q_4(x_C - x_A)^3 \dots), \\ H(B-C) &= x_B x_C (R_1 + R_2(x_C - x_B) + R_3(x_C - x_B)^2 + R_4(x_C - x_B)^3 \dots), \end{aligned}$$

то для тройной системы —

$$H = H(A-B) + H(A-C) + H(B-C) + x_A x_B x_C (L_1 + L_2 x_A + L_3 x_B \dots).$$

Обычно ограничиваются только одним параметром тройного вклада L_1 , который находится из экспериментальной информации для тройной системы, а при её отсутствии может считаться нулевым.

Преимуществами метода Редлиха—Кистера является симметричность, достаточно высокая точность при быстроте расчёта, возможность простого распространения на системы с числом компонентов больше трёх. Так, для четырёхкомпонентной системы оно будет выглядеть так:

$$\begin{aligned} H &= H(A-B) + H(A-C) + H(B-C) + H(A-D) + H(B-D) + H(C-D) + \\ &+ x_A x_B x_C (L_1 + L_2 x_A + L_3 x_B \dots) + x_A x_B x_D (L_1' + L_2' x_A + L_3' x_B \dots) + \\ &+ x_A x_C x_D (L_1'' + L_2'' x_A + L_3'' x_C \dots) + x_B x_C x_D (L_1''' + L_2''' x_B + L_3''' x_C \dots) + \\ &+ x_A x_B x_C x_D (L_1'''' + L_2'''' x_A + L_3'''' x_B \dots). \end{aligned}$$

Параметры L_i , L_i' , L_i'' , L_i''' должны быть найдены при рассмотрении соответствующих тройных систем, а параметр четверного вклада — из экспериментальных данных. Но с учётом малой точности и количества подобных экспериментов его практически всегда целесообразно отбросить.

Также имеется возможность расширения модели Колера на четырёхкомпонентные системы. При этом уравнение будет иметь вид

$$H = H_{AB}(x_A + x_B)^2 + H_{AC}(x_A + x_C)^2 + H_{AD}(x_A + x_D)^2 + H_{BC}(x_B + x_C)^2 + H_{BD}(x_B + x_D)^2 + H_{CD}(x_C + x_D)^2,$$

где H_{ij} — соответствующие избыточные термодинамические функции в двойных системах при соотношении компонентов, равном имеющемуся в четверном расплаве.

В качестве примера рассмотрим энтальпии смешения тройной системы Al—Ni—Zr, которая хорошо исследована экспериментально [1]. На рис. 3 представлены три сечения на концентрационном треугольнике с отмеченными точками, для которых экспериментально зафиксированы минимумы интегральной энтальпии смешения в пределах данного сечения.

Для сечений $Al_{0,3}Ni_{0,7}Zr_x$ ($0 < x < 0,6$), $Al_{0,7}Ni_{0,3}Zr_x$ ($0 < x < 0,6$) и $Al_{0,88}Zr_{0,12}Ni_x$ ($0 < x < 0,7$) наблюдается хорошее (в пределах погрешности эксперимента) согласие модели Редлиха—Кистера с опытными данными. Кроме этого, были исследованы еще

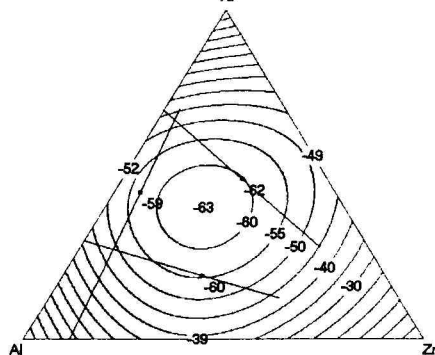


Рис. 3. Экспериментальные [1] и рассчитанные по модели Редлиха—Кистера (с $L_i = 0$) интегральные энтальпии смешения расплавов тройной системы Al—Ni—Zr.

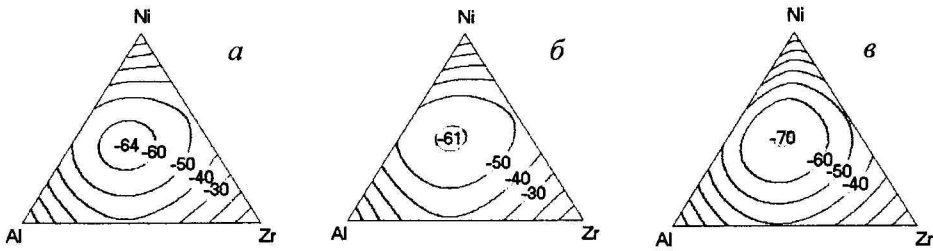


Рис. 4. Интегральные энтальпии смешения расплавов тройной системы Al—Ni—Zr, рассчитанные из данных для двойных граничных подсистем по моделям Колера (а), Тупа (б) и Бонье—Кабо (в).

три сечения, в которых к сплавам двойной подсистемы Ni—Zr добавляли алюминий. Полученные в этих случаях минимумы интегральных энтальпий смешения оказались на 5—7 кДж/моль менее экзотермичными, чем смоделированные из данных для двойных систем. Это, очевидно, обусловлено недостаточно эффективным взаимодействием лёгких и покрытых оксидной плёнкой образцов алюминия со сплавом, находящимся в тигле.

На рис. 4 показаны интегральные энтальпии смешения расплавов тройной системы Al—Ni—Zr, рассчитанные по другим, “геометрическим”, моделям. Видно, что модель Бонье—Кабо прогнозирует заметно завышенные экзотермические энтальпии смешения этих тройных расплавов (по сравнению с экспериментом и моделью Редлиха—Кистера), модель Колера — слегка завышенные, а модель Тупа — слегка заниженные.

Итак, анализируя термодинамические данные, рассчитанные по различным моделям растворов, установили, что только модель Редлиха—Кистера позволяет получить наиболее корректные результаты.

1. *Судавцова В. С. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів / В. С. Судавцова, В. А. Макара, К. А. Ющенко. — К., 2005.*

Моделювання термодинамічних властивостей потрійних сплавів за даними граничних подвійних систем

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

Розглянуто можливості моделювання термодинамічних властивостей сплавів потрійних металічних систем з аналогічних для подвійних граничних підсистем. Представлено порівняння найбільш типових методів “геометричного” і аналітичного моделювання. Проведено аналіз розширення цих моделей на чотирьохкомпонентні системи. Розглянуто застосування даних моделей на прикладі системи Al—Ni—Zr.

Ключові слова: термодинаміка, потрійні розплави, Al—Ni—Zr.

Thermodynamic properties of ternary alloys modeling using the data on the binary boundary systems

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

Possibilities of modeling thermodynamic properties of alloys of ternary metallic systems from the analogous ones of the binary boundary subsystems are considered. A comparison of the most typical “geometrical” and analytical modeling methods is presented. Analysis of extending these models onto the quaternary systems is conducted. Usage of these models is shown for a system Al—Ni—Zr as an example.

Keywords: thermodynamics, ternary melts, Al—Ni—Zr.