

Список литературы

1. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. – М.: Металлургиздат, 1960. – 581 с.
2. Lukas H. L., Weiss J., E.–Th. Henis. Strategies for calculation of phase diagrams // CALPHAD. – 1982. – Vol. 6. – № 3. – pp. 229 – 251.
3. Okamoto H. Reevaluation of Thermodynamic Models For Phase Diagram Evaluation // Journal of Phase Equilibria. – 1991. – Vol. 12. – № 6 – pp. 623- 664.

УДК 669.017.11:536.46

Б. А. Кириевский, Л. Г. Омелько, В. В. Христенко *

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, г. Киев

*Национальный технический университет Украины “КПИ им. Игоря Сикорского”, г. Киев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В основу определения температурно-концентрационных зависимостей свободных энергий положен тот факт, что координаты точек, лежащих на линиях, ограничивающих двухфазные области диаграммы состояния (например, на линиях солидус и ликвидус), должны, при данной температуре, попарно удовлетворять условию равенства парциальных молярных свободных энергий компонентов в фазах [1, 2]:

$$\begin{cases} G(y,T) - y \cdot dG(y,T)/dy = F(x,T) - x \cdot dF(x,T)/dx \\ G(y,T) + (1-y) \cdot dG(y,T)/dy = F(x,T) + (1-x) \cdot dF(x,T)/dx \end{cases} \quad (1)$$

где $F(x,T) = F_A(T) \cdot (1-x) + F_B(T) \cdot x + x \cdot (1-x) \cdot F_{mix}(x,T) + R \cdot T \cdot [x \cdot \ln x + (1-x) \cdot \ln(1-x)]$,

$G(y,T) = G_A(T) \cdot (1-y) + G_B(T) \cdot y + y \cdot (1-y) \cdot G_{mix}(y,T) + R \cdot T \cdot [y \cdot \ln y + (1-y) \ln(1-y)]$ - температурно-концентрационные зависимости свободных энергий фаз, пребывающих в равновесии; x, y – равновесные (при данной температуре) содержания компонента В в соответствующих фазах, мол. долей; $F_A(T)$, $F_B(T)$, $G_A(T)$, $G_B(T)$ – температурные зависимости свободных энергий чистых компонентов, перебивающих в тех же состо-

ниях, что и соответствующие фазы; $-R \cdot [x \cdot \ln(x) + (1-x) \cdot \ln(1-x)]$ и $-R[y \cdot \ln(y) + (1-y) \cdot \ln(1-y)]$ – энтропии смешения идеальных растворов; $F_{mix}(x, T)$, $G_{mix}(x, T)$ – температурно-концентрационные зависимости параметров взаимодействия в фазах; T – абсолютная температура К; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Для определения термодинамических параметров фаз, систему уравнений (1) следует записать в явном виде и подставить в нее экспериментально определенные равновесные составы фаз при различных температурах, а затем – решить ее относительно параметров. Для наглядности дальнейшие рассуждения приведены применительно к конкретной системе, а именно, Al – Si.

Учитывая совместное влияние состава и температуры, параметры взаимодействия в фазах системы Al - Si можно записать в виде:

$$F_{mix}(x, T) = A + B \cdot T + C \cdot x + D \cdot T \cdot x + E \cdot x^2 + F \cdot T \cdot x^2 \quad (2)$$

$$G_{mix}(y, T) = H + L \cdot T + M \cdot y + N \cdot T \cdot y + P \cdot y^2 + S \cdot T \cdot y^2,$$

где A, B, C, D, E, F и H, L, M, N, P, S – коэффициенты полиномов.

Учитывая (2), условие двухфазного равновесия (1) принимает вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} R \cdot T \cdot \ln[(1-x)/(1-y)] = y^2 \cdot H + y^2 \cdot L \cdot T + y^2 \cdot (2y-1) \cdot M + y^2 \cdot (2y-1) \cdot N \cdot T + \\ + y^2 \cdot (3y^2 - 2y) \cdot P + y^2 \cdot (3y^2 - 2y) \cdot S \cdot T - x^2 \cdot A - x^2 \cdot B \cdot T - x^2 \cdot B \cdot T - x^2 \cdot (2x-1) \cdot C - \\ - x^2 \cdot (2x-1) \cdot D \cdot T - x^2 \cdot (3x^2 - 2x) \cdot E - x^2 \cdot (3x^2 - 2x) \cdot F \cdot T + a_0 + a_1 \cdot T \quad (3) \\ R \cdot T \cdot \ln(x/y) = (1-y)^2 \cdot H + (1-y)^2 \cdot L \cdot T + (1-y)^2 \cdot 2y \cdot M + (1-y)^2 \cdot N \cdot T + \\ + (1-y)^2 \cdot 3y^2 \cdot P + y^2 \cdot (3y^2 - 2y) \cdot S \cdot T - x^2 \cdot A - x^2 \cdot B \cdot T - x^2 \cdot (2x-1) \cdot C - x^2 \cdot (2x-1) \cdot \\ \cdot D \cdot T - x^2 \cdot (3x^2 - 2x) \cdot E - x^2 \cdot (3x^2 - 2x) \cdot F \cdot T + b_0 + b_1 \cdot T, \end{array} \right.$$

где $a_0 + a_1 \cdot T = G_{Al}(T) - F_{Al}(T)$, $b_0 + b_1 \cdot T = G_{Si}(T) - F_{Si}(T)$ – соответственно разности свободных энергий алюминия и кремния, в фазах со свободными энергиями $F(x, T)$ и $G(y, T)$ (параметры устойчивости решеток компонентов по отношению к расплаву).

По результатам расчетов получены температурно-концентрационные зависимости свободных энергий фаз (табл. 1).

Таблица 1. Температурно-концентрационные зависимости свободных энергий фаз системы Al – Si

Фазы	Выражение свободной энергии, Дж/моль
Жидкая фаза	$y \cdot (1 - y) \cdot (-15045,6 + 0,759 \cdot T + 4549,8 \cdot y - 3,33 \cdot T \cdot y + 4022,16 \cdot y^2 - 2,76 \cdot T \cdot y^2) + R \cdot T \cdot [y \cdot \ln(y) + (1 - y) \cdot \ln(1 - y)]$
Твердый раствор на основе алюминия	$(1 - x) \cdot (-10674 + 11,52 \cdot T) + x \cdot (-12,7 \cdot T) + x \cdot (1 - x) \cdot (-199,8 - 7,37 \cdot T) + R \cdot T \cdot [x \cdot \ln(x) + (1 - x) \cdot \ln(1 - x)]$
Твердый раствор на основе кремния*	$z \cdot (-50600 + 30 \cdot T) + z \cdot (1 - z) \cdot (89138 - 31,445 \cdot T) + R \cdot T \cdot [z \cdot \ln(z) + (1 - z) \cdot \ln(1 - z)]$

*Примечание: z – содержание кремния в твердом растворе на основе кремния, молярных долей.

Полученные зависимости удовлетворительно согласуются с данными, приводимыми в литературных источниках [3].

Список литературы

1. Даркен Л. С., Гурри Р. В. Физическая химия металлов: Пер. с англ. – М.: Государственное научно-техническое издательство по черной и цветной металлургии, 1960. – 582 с.
2. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. – М.: Мир, 1972. – 326 с.
3. J. L. Murray, A. J. McAlister. The Al – Si (Aluminum – Silicon) system // Bulletin of alloy phase diagrams. – 1984. – Vol. 5. – pp. 74-84.