

УДК 669.017.11:62-531

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

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Расчет определения температурных зависимостей тепловых эффектов основан на том, что количество теплоты, выделяющееся (поглощающееся) при изменении состояния системы (величина теплового эффекта), определяется изменением энтальпии [1]. Учитывая, что изменение энтальпии фазы (которая является раствором) определяется как

$$\Delta H = \Delta H_A \cdot x_A + \Delta H_B \cdot x_B + \Delta H_{mix} \quad (1)$$

где x_A, x_B – содержания компонентов А и В в фазе (молярных долей);

$\Delta H_A, \Delta H_B$ – изменение молярных энтальпий чистых компонентов А и В в фазе;

ΔH_{mix} – изменение энтальпии смешения в фазе.

Изменение энтальпий чистых компонентов можно определить по данным о температурных зависимостях их теплоемкостей ($\Delta H_i = \int_{T_1}^{T_2} c_i(T) dT$). Изменение энтальпии смешения можно рассчитать, используя температурно-концентрационные зависимости свободной энергии смешения в фазе.

Если зависимость теплоемкости смешения от состава и температуры представить в виде полинома [2, 3]:

$$c_{mix}(x, T) = m_3(x) + m_4(x) \cdot T + m_5(x) / T^2 + m_6(x) \cdot T^2 + m_7(x) \cdot T^3 + \dots \quad (2)$$

то энтальпию и свободную энергию смешения в фазе можно представить выражениями:

$$H_{mix}(x, T) = \int c_{mix}(x, T) dT = m_1(x) + m_3(x) \cdot T - m_4 \cdot T^2 / 2 + m_5(x) / T + m_6(x) \cdot T^3 / 3 + m_7(x) \cdot T^4 / 4 + \dots \quad (3)$$

$$G_{mix}(x, T) = H_{mix}(x, T) - T \cdot S_{mix}(x, T) = \int C_{mix}(x, T) dT - T \cdot \int \frac{C_{mix}}{T} dT = m_1(x) + m_2(x) \cdot T + m_3(x) \cdot T \cdot (1 - \ln T) - m_4(x) \cdot T + m_5(x) / 2T - m_6(x) \cdot T^3 / 6 - m_7(x) \cdot T^4 / 12 \quad (4)$$

Идея расчета основывается на том, что, при наличии аналитического выражения для температурно-концентрационной зависимости свободной энергии смешения фазы $G(x,T)$, ее величину можно определить для любых значений температуры и состава. Поэтому значения коэффициентов m_i можно определить, решив систему уравнений, полученную приравниванием выражения (4) к значениям свободной энергии смешения фазы для ряда составов и температур из области существования фазы.

Энтальпия гетерогенной системы определяется как сумма энтальпий отдельных фаз. Изменение энтальпии при переходе многофазной системы из одного состояния в другое определяется как разница энтальпий системы в начальном и конечном состояниях [1]. Для расчета изменения энтальпии при изменении температуры системы, необходимо учитывать изменения составов и количеств фаз, пребывающих в равновесии (в соответствии с диаграммой состояния):

$$\Delta H = H^{(I)}(x_1, T_1) \cdot p_1 + H^{(II)}(y_1, T_1) \cdot q_1 - H^{(I)}(x_2, T_2) \cdot p_2 + H^{(II)}(y_2, T_2) \cdot q_2 \quad (5)$$

где $H^{(I)}(x_1, T_1), H^{(II)}(y_1, T_1)$ - молярные энтальпии фаз I и II в начальном состоянии (при температуре T_1 , которые содержат x_1 и y_1 молярных долей компонента B); $H^{(I)}(x_2, T_2), H^{(II)}(y_2, T_2)$ - молярные энтальпии фаз I и II в конечном состоянии (при температуре T_2 , которые содержат x_2 и y_2 молярных долей компонента B); p_1, p_2 - количества фазы I при температурах T_1 и T_2 ; q_1, q_2 - количества фазы II при температурах T_1 и T_2 .

Практическое применение данной методики продемонстрировано на примере системы Pb – Sn (рис. 1).

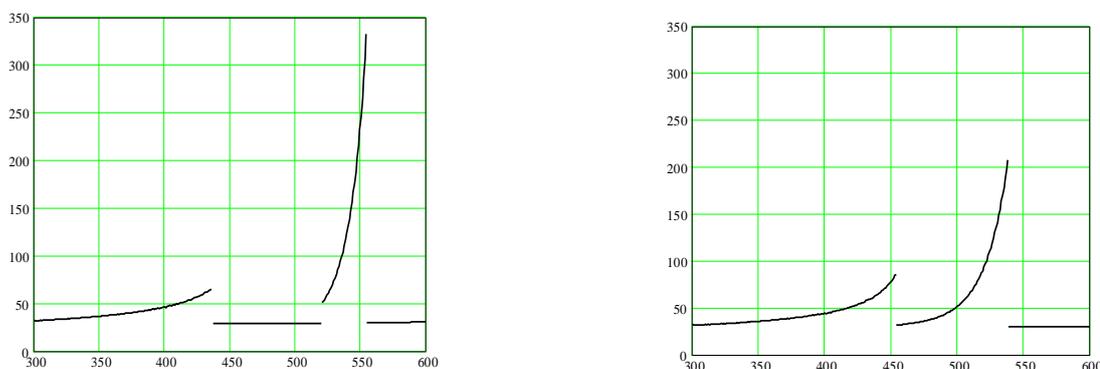


Рис. 1. Температурные зависимости тепловых эффектов при охлаждении сплавов системы Pb – Sn: а – Pb + 0,2 мол. доли Sn, б – Pb + 0,3 мол. доли Sn.

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-