

В.С. Смородинов, Н.М. Оскорбин

Математическое моделирование диаграмм состояния двухкомпонентных металлических систем с твердыми растворами непрерывного ряда

V.S. Smorodinov, N.M. Oskorbin

Mathematical Modeling of Phase Diagram of Double-Component Metal System with Continued Number Hard Solutions

Ранее предложенная авторами аппроксимация концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем использована в данной работе для математического описания диаграмм состояния двухкомпонентных металлических систем, в частности для описания температур плавления (линии солидуса). По экспериментальным данным с помощью МНК вычислены постоянные коэффициенты применяемого уравнения для 20 систем. Проведено сопоставление числа необходимых постоянных коэффициентов с положением металлов в периодической системе элементов и другими факторами.

Ключевые слова: диаграмма состояния, твердый раствор, температура плавления и кристаллизации, степенной ряд, абсолютное отклонение, постоянные коэффициенты.

Известны два типа диаграмм состояния температура плавления – состав двухкомпонентных систем с твердыми растворами:

I. Первого типа, без экстремума.

II. Второго типа, с максимумом или минимумом. Системы с максимумом встречаются редко [1, с. 121].

Для математического описания диаграмм состояния используется несколько формул.

Ван Лааром в предположении идеальности жидкого и твердого растворов получены формулы в полулогарифмических координатах для двух ветвей диаграммы, которые кроме состава равновесных фаз включают также мольную теплоту плавления и температуру плавления компонентов. Применение таких формул к металлическим системам дало сильное расхождение с экспериментальными данными [1, с. 123].

Кордесом получены эмпирические формулы, не содержащие логарифмы и теплоту плавления компонентов. Эти уравнения хорошо применимы к металлическим, солевым и органическим системам, хуже к силикатным.

Уравнения Ван Лаара и Кордеса не дают непрерывного и отдельного математического описания

аппроксимации концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентной системы. В данной работе для математического описания диаграмм состояния двухкомпонентных металлических систем, в частности для описания температур плавления (линии солидуса) использована предложенная авторами аппроксимация концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем. По экспериментальным данным с помощью МНК вычислены постоянные коэффициенты применяемого уравнения для 20 систем. Проведено сопоставление числа необходимых постоянных коэффициентов с положением металлов в периодической системе элементов и другими факторами.

Key words: phase diagram, hard solution, temperature of melting and crystallization, power number, absolute deviation, permanent coefficients.

кривых солидуса (плавления) и ликвидуса (начала кристаллизации).

В предыдущей работе [2, с. 83] авторами на основе уравнения Редлиха-Кистера было предложено математическое описание концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем и рассмотрено его применение к летучим жидким системам (давление насыщенного пара, температура кипения).

Целями данной работы явились применение предложенной математической модели к двухкомпонентным металлическим системам с твердыми растворами непрерывного ряда и описание кривых солидуса (или ликвидуса).

Металлические системы с твердыми растворами изучают с целью их практического применения; диаграммы состояния дополняют изучением электрического сопротивления и сверхпроводимости, твердости, параметров кристаллической решетки. Часто такие диаграммы осложнены полиморфизмом металлов, образованием новых соединений, распадом твердых растворов при понижении температуры.

Диаграммы состояния металлических систем описаны в монографиях [3; 4] и многих других источниках [5–11]. Анализ таких исследований показал, что в металлических системах диаграммы состояния

Перечень двухкомпонентных металлических систем с твердыми растворами непрерывного ряда

№ п/п	Система	Источник
1	Скандий Sc (2) – титан (1), t min	3, с. 265
2	Самарий Sm (2) – скандий Sc (1)	3, с. 260
3	Плутоний Pu (2) – скандий Sc (1)	3, с. 268
4	Титан Ti (2) – цирконий Zr (1), t min	3, с. 403
5	Титан Ti (2) – тантал Ta (1)	3, с. 365
6	Ванадий V (2) – тантал Ta (1), t min	3, с. 358
7	Ванадий V (2) – вольфрам W (1)	3, с. 421
8	Хром Cr (2) – молибден Mo (1), t min	5, с. 611
9	Торий Th (2) – гольмий Ho (1)	6, с. 439
10	Торий Th (2) – цирконий Zr (1), t min	3, с. 395
11	Плутоний Pu (2) – цирконий Zr (1)	3, с. 108
12	Технеций Tc (2) – рений Re (1)	3, с. 130
13	Рутений Ru (2) – рений Re (1)	3, с. 119
14	Платина Pt (2) – родий Rh (1)	7, с. 194
15*	Платина Pt (2) – палладий Pd (1)	7, с. 194
16	Золото Au (2) – палладий Pd (1)	4, с. 158
17*	Европий Eu (2) – барий Ba (1)	8, с. 218, 293
18*	Иттербий Yb (2) – барий Ba (1), t min	8, с. 224, 301
19	Тантал Ta (2) – вольфрам W (1)	3, с. 359
20*	Торий Th (2) – тербий Tb (1)	3, с. 364

Примечание: t min – диаграмма состояния с минимумом, (1) – более тугоплавкий металл, кроме (*).

с максимумом температуры плавления твердых растворов не выявлены.

Для температуры плавления (или окончания кристаллизации) расчетное уравнение имеет вид [2, с. 84]

$$t_{н.л.} = t_2 + (t_1 - t_2)x_1 + x_1(1 - x_1) \sum_{m=0}^m A_m(2x_1 - 1)^m, \quad (1)$$

где t_1, t_2 – температуры плавления металлов, x_1 – состав жидкой фазы при окончании кристаллизации, атомные доли (линия солидуса), A_m – постоянные коэффициенты, не зависящие от состава раствора x_1 .

Перечень исследуемых в данной работе металлических систем приведен в таблице 1, всего взято 20 систем. Примерами систем первого типа могут служить также системы Ag–Au, Co–Ni, Fe–Ni, Fe–Co, Mo–W. Примерами систем второго типа являются системы Co–Mn, Au–Cu, Co–Cr, Mn–Ni.

Вычисленные с помощью МНК по уравнению (1) постоянные коэффициенты A_m даны в таблице 2. Как следует из расчетных данных, число необходимых коэффициентов A_m составляет от 2 до 6. Критерием выбора такого их количества в данной работе стал минимум среднего по модулю абсолютного отклонения экспериментального значения $t_{н.л.}$ и найденного по (1) с учетом числа степеней свободы:

$$\varepsilon = \frac{\sum_1^n |t_{эксп.} - t_{расчет.}|}{n - l}, \quad (2)$$

где n, l – число смесей и постоянных коэффициентов соответственно.

Пример диаграммы состояния с твердыми растворами второго типа с минимумом иттербий Yb (2) – барий Ba (1) приведен на рисунке (в таблице 1 система №18).

Для температуры начала кристаллизации твердого раствора по аналогии с (1) можно записать:

$$t_{крит.} = t_2 + (t_1 - t_2)x_1' + x_1'(1 - x_1') \sum_{m=0}^m A_m(2x_1' - 1)^m, \quad (3)$$

где x_1' – состав жидкой фазы в начале кристаллизации, атомные доли (линия ликвидуса). Коэффициенты A_m в уравнениях (1) и (3) соответственно одинаковы.

Как следует из приведенных уравнений (1) и (3), по линии солидуса можно рассчитать линию ликвидуса, зная численные значения коэффициентов A_m и задаваясь значениями x_1' (или $t_{крит.}$ с последующей итерацией).

Анализ результатов по 20 системам, образованным 23 металлами, многие из которых (Ni, Pd, Pt, а также Cu) пока еще добывают и перерабатывают в значительных количествах на Норильском никелевом комбинате, позволяет сделать следующее заключение:

1. Для описания диаграмм состояния I типа необходимое число коэффициентов A_m составляет 3–6, а для диаграмм состояния II типа достаточно 2–4 коэффициентов.

Постоянные коэффициенты A_m , вычисленные по уравнению (1) для температуры плавления твердых растворов (линия солидуса)

Система	Постоянные коэффициенты A_m							ε
	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	
1	-1166,60	-258,40	359,90	133,90	-323,00			3,20
2	-637,00	-109,80	388,80	137,80	-192,60			1,40
3	380,20	-115,30	115,00	248,60	-292,10	-629,20		2,70
4	-833,80	243,20	276,30					3,90
5	-404,90	121,20	-348,00	369,10	855,00	-883,80		4,50
6	-1501,60	55,80	-468,70	456,00				6,50
7	-1300,80	-1123,60	-1440,00	-1400,00	819,30	1533,00		4,30
8	-513,00	605,40	-905,30	-136,80	652,80			4,80
9	257,77	-72,30	22,02	951,43				3,30
10	-1792,00	-27,80	275,20					4,50
11	-634,30	-5,00	-519,30	-357,50	1627,80	702,40	-1295,10	1,30
12	-315,00	144,80	-1026,30	398,00	1630,00			9,90
13	-741,55	-616,31	-344,18	1436,29				8,27
14	279,80	-40,50	-131,80					3,30
15	384,40	354,10	-3357,00	345,60	26312,40			0,30
16	390,50	-323,70	-76,90	395,50				2,20
17	-67,10	4,80	-27,90	-46,30	151,20	80,80	-168,00	0,40
18	-797,90	-260,80	186,50	290,70	-485,20	-473,80		1,40
19	-90,80	255,70	-104,90	-1079,00	300,80	1322,00		6,30
20	-134,74	-0,20	-285,63	-1540,10	1677,80			6,51

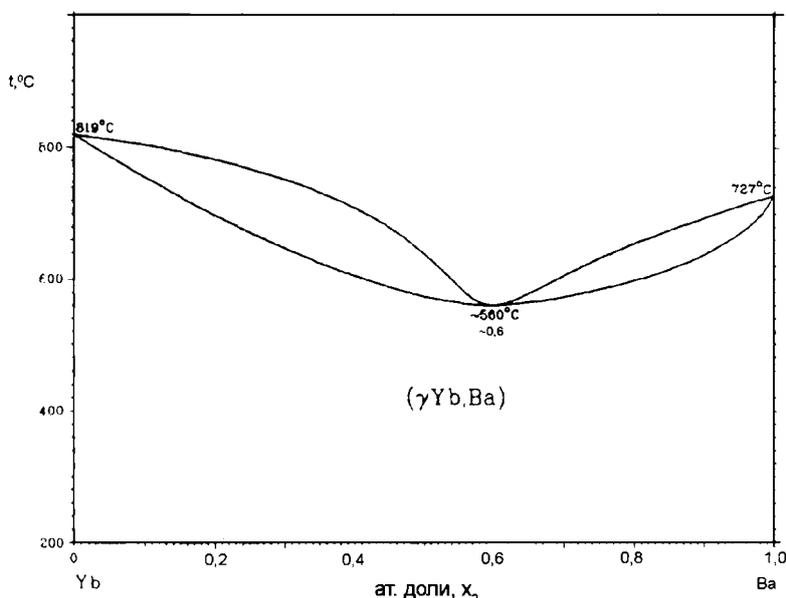


Диаграмма состояния системы иттербий – барий No (1)

2. Диаграммы состояния II типа (с минимумом) образуют металлы как одной группы периодической системы элементов (IV–IV, V–V, VI–VI), так и разных групп. То же самое наблюдается в зависимости от периодов этой системы.

3. Тип диаграммы состояния (I или II) не зависит от разности температур плавления металлов, но при большой их разности получаем диаграмму I типа (системы №5, 8, 9). Однако на диаграммах температуры кипения – состав летучих жидких смесей при

близких свойствах компонентов обычно наблюдают диаграммы II типа, т.е. азеотропы [2].

4. Можно полагать, что тип диаграмм состояния $t_{пл}$ – состав определяется сходством или различием параметров кристаллической решетки.

Аппроксимация диаграмм состояния позволяет компактно хранить большую базу данных по равновесным свойствам двухкомпонентных металлических систем и проводить их анализ.

Библиографический список

1. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М., 1976.
2. Смородинов В.С., Оскорбин Н.М., Гриневич А.Ю. Математическое моделирование концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем // Изв. АлтГУ. – 2009. – №3.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под ред. Н.М. Лякишева. – М., 2000. – Т. 3, кн. 2.
4. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем : в 4 т. – М., 1976. – Т. 3.
5. Свечников В.Н., Кобзенко Т.Ф. // Докл. АН СССР. 1964. – Т. 155, №3.
6. Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1967. – №6.
7. Кузнецова Г.И., Рытвин Е.И., Никонова И.В. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1985. – №4.
8. Cscheidner K.A., Calderwood F.M. // Bull. Alloy phase diagrams. – 1988. – V. 9, п. 3.
9. Диаграммы состояния металлических систем. – М., 1989. – Вып. XXXIII.
10. Диаграммы состояния металлических систем: термодинамические расчеты и экспериментальные методы : сб. ст. / под ред. Н.В. Агеева. – М., 1981.
11. Абрикосов А.А. Основы теории металлов. – 2-е изд. – М., 2009.