

УДК 669.046:536.7

В.И. Бердников, Ю.А. Гудим

Промышленная компания «Технология металлов»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Аннотация. Расчет по модели идеальных ассоциированных растворов термодинамической активности компонентов бинарной металлической системы А – В, содержащей интерметаллидные химические соединения типа A_mB или AB_l , где $m, l = 1, 2, 3, \dots$, можно с приемлемой точностью выполнять, полагая, что химический состав и термодинамические свойства ассоциатов такие же, как у интерметаллидов.

Ключевые слова: термодинамическая активность, бинарная металлическая система, интерметаллидные химические соединения, ассоциированные химические соединения.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY METALLIC SYSTEMS THAT CONTAIN INTERMETALLIC COMPOUNDS

Abstract. Calculations of the thermodynamic activity of components in the A – B binary metallic system that contains intermetallic chemical compounds of the A_mB type or AB_l type, where m and $l = 1, 2, 3, \dots$, according to the model of ideal associated solutions, can be made with the acceptable accuracy on the assumption that the chemical composition and thermodynamic properties of associated compounds are the same as in intermetallic compounds.

Keywords: thermodynamic activity, binary metallic system, intermetallic chemical compounds, associated chemical compounds.

Для описания термодинамических свойств бинарных металлических систем часто используют метод идеальных ассоциированных растворов (ИАР) [1]. Согласно этому методу жидкий раствор химических элементов А – В представляется стабильной средой, содержащей одиночные молекулы А и В (мономеры) и комплексные ассоциаты простого типа A_mB или AB_l , где $m, l = 1, 2, 3, \dots$ – стехиометрические коэффициенты. Комплексные ассоциаты более сложного типа A_mV_l плохо вписываются в расчетную модель и обычно не учитываются (предполагается, что в реальных растворах они также отсутствуют). Принцип идеальности состоит в том, что ассоциаты считаются нейтральными компонентами раствора, а выраженные в мольных долях концентрации мономеров x_A и x_B считаются полностью эквивалентными их термодинамическим активностям a_A и a_B . В таком случае мольные доли концентраций ассоциатов могут быть выражены по закону действующих масс:

$$x_{A_mB} = K_{A_mB} x_A^m x_B; \quad x_{AB_l} = K_{AB_l} x_A x_B^l, \quad (1)$$

где K_i – коэффициенты комплексообразования ассоциатов.

Коэффициенты комплексообразования определяют на основании экспериментальных данных, независимые аналитические методы их определения не разработаны, базы данных этих коэффициентов отсутствуют. Поэтому коэффициенты K_i являются, по сути, подгонными параметрами, а сам метод ИАР пока не может использоваться в целях прогнозирования термодинамических свойств новых бинарных систем.

Указанный недостаток модели ИАР может быть частично устранен при рассмотрении бинарных металлических систем, содержащих в своем составе интерметаллидные соединения. Это, как правило, системы с сильными отрицательными отклонениями от закона Рауля и содержащие от одного до четырех интерметаллидов. Полагаем, что ассоциаты, образующиеся в таких системах, по химическому составу и по термодинамическим характеристикам идентичны интерметаллидам. Следовательно и коэффициенты комплексообразования K_i будут полными аналогами констант равновесия химических реакций k_i при образовании конденсированных интерметаллидов из простых веществ (конденсированных элементов). Наличие полной справочной информации по величинам k_i позволит однозначно установить свойства ассоциированного раствора.

В качестве примера выполним такой анализ для двух бинарных систем Ni–Al и Cr–Si. На основании исходной термодинамической информации базы данных [2] были получены выражения констант равновесия k_i в форме полинома

$$\lg k_i = c_0 + c_1 \ln t + \frac{c_2}{t^2} + \frac{c_3}{t} + c_4 t + c_5 t^2 + c_6 t^3, \quad (2)$$

где $t = T \cdot 10^{-4}$; T – температура, К.

Численные значения коэффициентов полинома c_i приведены в табл. 1. Численные значения констант равновесия при характерных температурах процесса были во всех случаях выше соответствующих значений коэффициентов комплексообразования, полученных путем расчетов систем методом ИАР. Значения k_i для слож-

Таблица 1

Термодинамические характеристики интерметаллидов в системах Ni-Al и Cr-Si

Сис-темы	Интер-метал-лиды	Темпера-тура, К	Коэффициенты полинома (2)								Значения k_i при		Модель ИАР. Значения K_i при	
			C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	1873 К	2173 К	1873 К	2173 К	
Ni-Al	Ni ₃ Al	1728 – 3000	0,17650	-0,07577	0	0,60802	0	0	0	0	0	3545	602	
	NiAl	1728 – 1911	-3,78611	-1,25413	0	0,67158	3,2182	0	0	0	0	318	205	
	NiAl ₃	1728 – 3000	0,57733	-0,01309	0	0,67774	0	0	0	0	0	16510	3769	
	Ni ₂ Al ₃	1728 – 3000	0,50661	-0,04445	0	1,27515	0	0	0	0	0	2,45·10 ⁷	—	
Cr-Si	Cr ₃ Si	2020 – 6000	-0,58104	0,14621	0	0,80463	0	0	0	0	0	792	531	
	CrSi	1720 – 2180	1,37268	1,09083	0,000109	0,44365	4,6781	-22,119	22,092	22,092	22,092	89,2	61,3	
	CrSi ₂	1773 – 2180	1,06388	0,97590	0,000109	0,52618	5,2004	-22,119	22,092	22,092	22,092	204	85,4	
	Cr ₅ Si ₃	1920 – 2180	5,62251	4,63928	0,000545	1,78631	26,0021	-110,60	110,46	110,46	110,46	2,16·10 ⁸	—	

ных интерметаллидов Ni₂Al₃ и Cr₅Si₃ оказались на несколько порядков величины больше, чем для простых. Включение сложных интерметаллидов в расчет также не привело к успеху, и они в последующем не учитывались. По-видимому, ассоциаты с таким высоким энергетическим потенциалом образовываться не могут.

Далее был проведен многокомпонентный термодинамический анализ (МТА) системы Ni-Al с использованием программного комплекса Терра [2]. Кроме упомянутой информации по трем конденсированным интерметаллидам к расчету автоматически подключалась информация по газообразным компонентам Ni, Al и Al₂. Расчетные концентрации газообразных компонентов незначительные, и в последующем анализе они не обсуждаются. Результаты вычислений концентраций конденсированных соединений методом МТА приводятся на рис. 1, а.

Из полученного графика следует, что концентрации всех интерметаллидов достигают максимальных значений при мольных долях алюминия в системе x_{Al} , равными $1/(1 + m)$ или $1/(1 + l)$, т. е. при значениях 0,25, 0,5 и 0,75. При этом поле графика разделяется на четыре области – I – IV. В каждой такой области образуются только две конденсированные фазы, причем в областях I и IV – мономер и интерметаллид, в областях II и III – два интерметаллида.

Полученный вывод кажется неожиданным, но он полностью соответствует условиям задачи. Дело в том, что метод МТА действует в полном соответствии с одним из выводов правила фаз, который гласит, что максимальное количество конденсированных фаз в термодинамической системе равно числу химических элементов в ней, т. е. двум для бинарной системы [3]. Еще одна особенность, поскольку все фазы в каждой области достигают абсолютного максимума ($x_i = 1$), то для определения их концентрационной зависимости не требуется информации о константах равновесия и, следовательно, о температурах процесса. Поэтому можно было проводить данный расчет не методом МТА, а по простым балансовым формулам, исходя из очевидных соотношений, которые для области I имеют вид:

$$n_A + mn_{A_mB} = b_A, \quad n_{A_mB} = b_B, \\ x_A = \frac{n_A}{n_A + n_{A_mB}}, \quad x_{A_mB} = 1 - x_A; \quad (3.1)$$

для области II:

$$mn_{A_mB} + n_{AB} = b_A, \quad n_{A_mB} + n_{AB} = b_B, \\ x_{A_mB} = \frac{n_{A_mB}}{n_{A_mB} + n_{AB}}, \quad x_{AB} = 1 - x_{A_mB}; \quad (3.2)$$

для обеих областей:

$$X_A = \frac{b_A}{b_A + b_B}, \quad X_B = 1 - X_A, \quad (3.3)$$

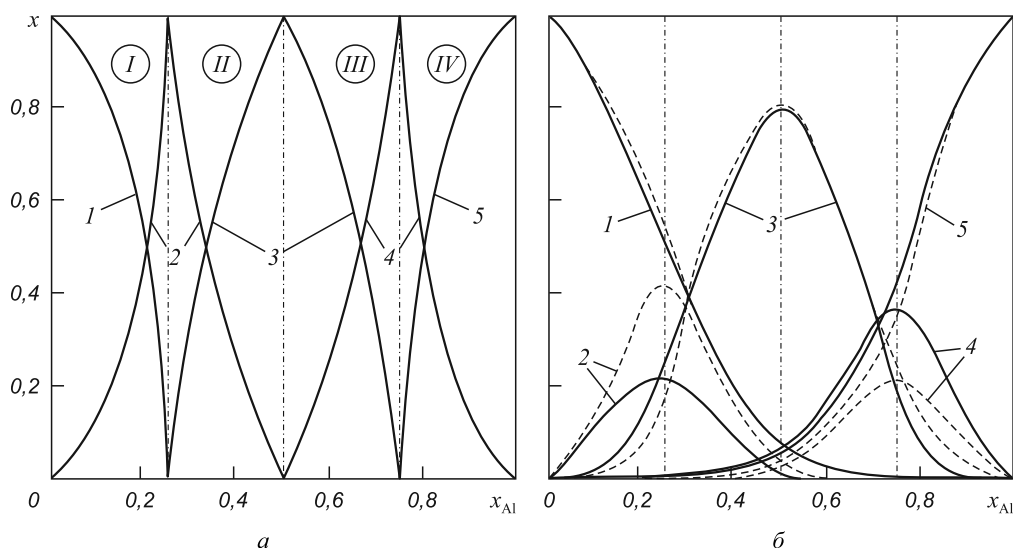


Рис. 1. Концентрации компонентов сплава Fe-Ni при 1873 К по модели твердого (а) и жидкого (б) раствора: 1 – Ni; 2 – Ni₃Al; 3 – NiAl; 4 – NiAl₃; 5 – Al; ---- по модели ИАР

где n_i – количество молей i -го компонента сплава; b_A и b_B – общие балансовые количества молей элементов А и В в системе; X_A и X_B – мольные доли элементов А и В в системе.

Полученные по соотношениям (3) балансовые формулы для расчета концентраций фаз (4) приведены в табл. 2.

Общий вывод по проведенному численному эксперименту – расчет отражает термодинамическое равновесие стабильных конденсированных фаз, характерное лишь для твердых растворов, и является, фактически, фазовой диаграммой. В жидком же растворе вследствие теплового движения молекул границы между фазами стираются, а в единой жидкой фазе устанавливается динамическое равновесие между продуктами распада интерметаллидов – ассоциатами и мономерами.

Исходя из сказанного, определим равновесные и балансовые характеристики жидкого раствора для системы, содержащей ассоциаты $A_m B_l$ трех любых типов (кроме сложных):

$$n_i = k_i n_A^{m_i} n_B^{l_i}, \quad i = 1, 2, 3; \quad (5.1)$$

$$n_A + \sum_i m_i n_i = b_A, \quad n_B + \sum_i l_i n_i = b_B, \quad i = 1, 2, 3; \quad (5.2)$$

$$n = n_A + n_B + \sum_i n_i, \quad x_A = \frac{n_A}{n}, \quad x_B = \frac{n_B}{n},$$

$$x_i = \frac{n_i}{n}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (5.3)$$

В уравнениях (5.1) задаются исходные данные – константы равновесия k_i и стехиометрические коэффициенты m_i и l_i . Полученные выражения молей ассоциатов n_i вводятся в уравнения (5.2), и любым численным методом решается система двух нелинейных уравнений относительно количества молей мономеров n_A и n_B . Далее по уравнениям (5.3) определяется общее число молей в системе n и мольные доли каждого компонента. Вычисленные значения x_A и x_B интерпретируются как термодинамические активности этих элементов a_A и a_B . Таким образом, решается «обратная задача» метода ИАР, причем без дополнительного привлечения метода МТА.

Экспериментальное исследование системы Ni–Al [4] проводилось в ограниченном диапазоне концентраций алюминия $X_{Al} = 0 \dots 0,4$ и обобщено авторами данной работы в форме концентрационных зависимостей:

$$\lg \gamma_{Al} = -5,525 x_{Ni}^2 + 2,858 x_{Ni}^3 - 0,357 x_{Ni}^4; \quad (6.1)$$

Таблица 2

Термодинамические характеристики твердого сплава Ni–Al

Области	Диапазоны значений X_B	Фазы	Концентрации фаз
I	$1 \dots 1/(1+m)$	A, $A_m B$	$x_A = \frac{1 - (m+1)X_B}{1 - mX_B}; x_{A_m B} = \frac{X_B}{1 - mX_B}$ (4.1)
II	$1/(1+m) \dots 0,5$	$A_m B$, AB	$x_{A_m B} = \frac{1 - 2X_B}{(m-1)X_B}; x_{AB} = \frac{(m+1)X_B - 1}{(m-1)X_B}$ (4.2)

$$\lg \gamma_{Ni} = -4,215 + 11,05x_{Ni} - 9,812x_{Ni}^2 + 3,334x_{Ni}^3 - 0,357x_{Ni}^4. \quad (6.2)$$

Эти данные непротиворечивы, поскольку, как показано в работе [5], согласуются по соотношению Гиббса–Дюгема. Поэтому они использовались для сравнения с расчетными результатами (табл. 3, рис. 2). Согласование сравниваемых данных вполне удовлетворительное. Одновременно полученные результаты сравнивались с результатами расчета по методу ИАР (см. табл. 3, рис. 1, б). Согласование этих данных также удовлетворительное, хотя характеристики ассоциатов Ni₃Al и NiAl₃ заметно различаются.

Аналогичные расчеты были выполнены для системы Cr–Si при 2173 К на основании данных табл. 1. Результаты приведены в табл. 4. Дополнительно рассчитывалась энергия смешения сплава по формуле

$$Q = 19,145T \left(\frac{\lg a_{Cr}}{X_{Si}} + \frac{\lg a_{Si}}{X_{Cr}} \right). \quad (7)$$

Из табл. 4 видно, что сплав Cr–Si по типу близкий к регулярному со средней энергией смешения

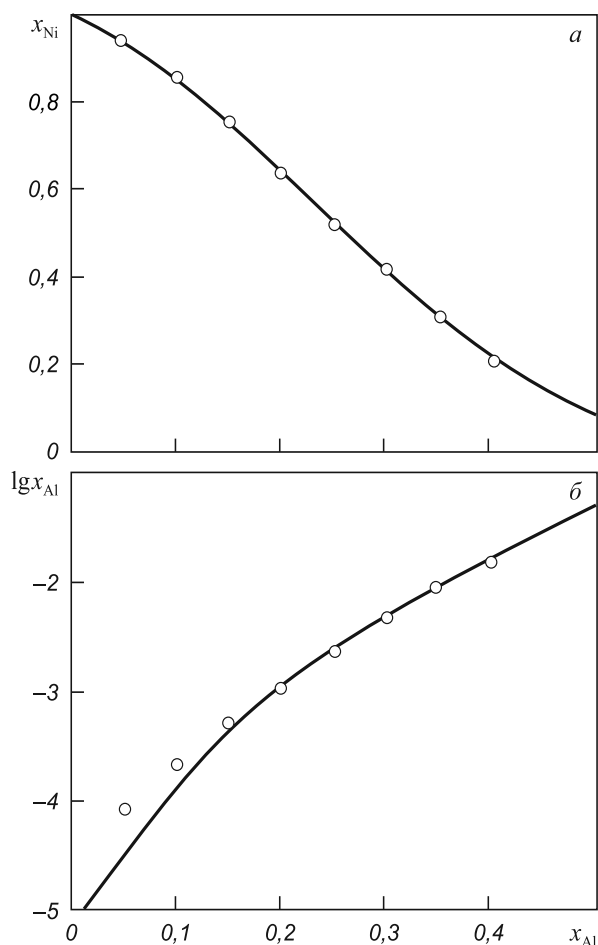


Рис. 2. Концентрации мономеров сплава Ni–Al при 1873 К по модели жидкого раствора. Светлые точки – опытные данные [4]

Таблица 3

Термодинамические характеристики жидкого сплава Ni–Al (1873 К)

X _{Al}	Количество молей n _i					Мольные доли x _i					По методу ИАР		Эксперимент [5]		
	Ni ₃ Al	NiAl	NiAl ₃	Ni	Al	Итого	Ni ₃ Al	NiAl	NiAl ₃	Ni	Al	x _{Ni}	x _{Al}	a _{Ni}	a _{Al}
0,05	0,044	0,006	1,67·10 ⁻¹⁰	0,812	0,00002	0,862	0,051	0,007	1,94·10 ⁻¹⁰	0,942	0,00003	0,938	0,00010	0,939	0,00007
0,1	0,082	0,018	7,54·10 ⁻⁹	0,637	0,00009	0,737	0,111	0,025	1,02·10 ⁻⁸	0,864	0,00012	0,869	0,00023	0,857	0,00024
0,15	0,108	0,042	1,56·10 ⁻⁷	0,484	0,00027	0,634	0,171	0,065	2,45·10 ⁻⁷	0,764	0,00042	0,771	0,00052	0,757	0,00057
0,2	0,118	0,081	2,03·10 ⁻⁶	0,363	0,00070	0,562	0,210	0,143	3,61·10 ⁻⁶	0,645	0,00124	0,654	0,00114	0,644	0,00121
0,25	0,114	0,135	1,66·10 ⁻⁵	0,275	0,00154	0,525	0,216	0,257	3,16·10 ⁻⁵	0,524	0,00293	0,530	0,00238	0,527	0,00241
0,3	0,097	0,200	9,32·10 ⁻⁵	0,209	0,00300	0,509	0,191	0,392	1,83·10 ⁻⁴	0,411	0,00590	0,409	0,00470	0,412	0,00462
0,35	0,074	0,268	4,01·10 ⁻⁴	0,157	0,00537	0,505	0,146	0,532	7,95·10 ⁻⁴	0,311	0,0106	0,302	0,00865	0,307	0,00853
0,4	0,049	0,337	1,50·10 ⁻³	0,114	0,00927	0,510	0,096	0,660	2,94·10 ⁻³	0,224	0,0182	0,221	0,0147	0,216	0,0153

Таблица 4

Термодинамические свойства сплава Cr–Si при 2173 К

X_{Si}	a_{Cr}	a_{Si}	Q , кДж/моль
0,1	0,866	0,00050	113
0,2	0,657	0,00435	104
0,3	0,439	0,0176	101
0,4	0,266	0,0454	102
0,5	0,132	0,105	105
0,6	0,0435	0,256	105
0,7	0,0115	0,492	105
0,8	0,0030	0,713	105
0,9	0,00067	0,821	104
Среднее			105

–105 кДж/моль. В работе [6] на основании данных по шести экспериментальным точкам сплав также был идентифицирован как регулярный с энергией смешения (-88 ± 26) кДж/моль при температуре 1873 К, что соответствует средней величине –102 кДж/моль при температуре 2173 К.

УДК 669.168

Т.Б. Тойманкулов¹, А.А. Акбердин², А.К. Торговец¹

¹ РГП «Карагандинский государственный индустриальный университет»

² Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ Fe–Mn–B

Аннотация. В работе с использованием принципов минимизации свободной энергии Гиббса построена диаграмма фазового состава системы Fe–Mn–B и дано ее математическое описание. Приведены примеры использования модели для оценки вида и количества примесей в металлургическом марганце, железе и чистом боре.

Ключевые слова: диаграмма, балансовый метод расчета, фазовый состав.

THE MATHEMATICAL DESCRIPTION OF THE PHASE DIAGRAM IS CONSTRUCTED OF Fe–Mn–B

Abstract. In this paper, using the principles of minimization of the Gibbs free energy of the phase diagram is constructed of Fe–Mn–B, and given its mathematical description. Examples of using the model to assess the type and amount of impurities in manganese alloys, metallic manganese, iron and pure boron.

Keywords: chart, balance calculation method, the phase composition.

В последние годы проявлен значительный интерес к такому легирующему элементу как бор, позволяющему при низких концентрациях (0,001 – 0,003) заметно улучшать эксплуатационные характеристики сталей. Вводят его в металл обычно в виде ферробора, получаемого дорогим алюминиотермическим методом. Раз-

Выводы. Расчет по модели идеальных ассоциированных растворов термодинамической активности компонентов бинарной металлической системы A–B, содержащей интерметаллидные химические соединения типа A_mB_l или AB_l , где $m, l = 1, 2, 3$, можно с приемлемой точностью выполнять, полагая, что химический состав и термодинамические свойства ассоциатов такие же, как у интерметаллидов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика / Пер. с англ. – Новосибирск: СО Наука, 1966. – 512 с.
2. Трусов Б.Г. База данных и программный комплекс Tera 2.9 – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006.
3. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 12. С. 3 – 6.
4. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. – М.: Металлургия, 1983. – 159 с.
5. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2008. № 10. С. 3 – 6.
6. Алпатов А.В., Падерин С.Н. Расчет параметров взаимодействия через энергию смешения. http://steelcast.ru/interaction_coefficients_calculation_02, 2011.

© 2013 г. В.И. Бердников, Ю.А. Гудим
Поступила 11 февраля 2013 г.

работан и успешно опробован сравнительно простой способ получения борсодержащего ферросплава внепечным способом присадкой на струю выпускаемого из печи металла боратовых флюсов [1]. Способ отличается тем, что не требует капитальных затрат и сочетается с выпуском стандартного ферросилиция.