

УДК 541.11

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ РАСТВОРОВ

Бердников В.И.¹, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник (berdnikov-chel@mail.ru)

Гудим Ю.А.^{1,2}, д.т.н., профессор, зам. директора ООО ПК «Технология металлов»

¹ Южно-Уральский государственный университет

(454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76)

² ООО Промышленная компания «Технология металлов»

(Россия, 454018 г. Челябинск, ул. Косарева 63, офис 486)

Аннотация. Расчет по модели идеальных ассоциированных растворов термодинамической активности компонентов системы, содержащей интерметаллидные химические соединения, можно с приемлемой точностью выполнять, полагая, что химический состав и термодинамические свойства ассоциатов такие же, как у интерметаллидов.

Ключевые слова: интерметаллидные соединения, ассоциированные растворы, термодинамическая активность.

Под жидким интерметаллидным раствором понимается раствор, у которого соответствующий твердый раствор содержит явно выраженные интерметаллидные фазы. Предполагается, что в процессе плавления твердые интерметаллидные соединения будут трансформироваться в жидкие ассоциированные соединения аналогичного состава (ассоциаты), которые будут частично распадаться с образованием атомарных металлов (мономеров).

Принципиальная возможность использования модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР) для прогнозирования термодинамических свойств бинарных растворов на основании справочной информации о свойствах жидких интерметаллидов была обоснована в работе [1]. В данной работе рассматриваются вопросы, связанные с использованием этого метода также и применительно к анализу термодинамических свойств многокомпонентных металлических сплавов.

Полагаем, что бинарный раствор $A-B$ содержит мономеры A и B , а также i ассоциатов типа $A_{p_i}B_{q_i}$. Общее число молей этих составляющих раствора n удовлетворяет равенству

$$n_A + n_B + \sum_1^i n_{A_{p_i}B_{q_i}} = n. \quad (1)$$

При этом молярные балансовые содержания компонентов раствора N_A и N_B определяются формулами

$$n_A + \sum_1^i p_i n_{A_{p_i}B_{q_i}} = N_A; \quad (2)$$

$$n_B + \sum_1^i q_i n_{A_{p_i}B_{q_i}} = N_B. \quad (3)$$

Принимаем нормировку

$$N_A + N_B = 1. \quad (4)$$

В этом случае справедливо

$$X_B = N_B; X_A = 1 - X_B; v = n, \quad (5)$$

где X_B – молярная доля компонента B в растворе; v – характеристика ассоциации раствора. В «чистых» жидкостях и идеальных растворах будет иметь место $v = 1$, а в ассоциированных растворах – $v < 1$. При этом, чем выше степень ассоциации раствора, тем меньшее значение будет иметь величина v .

Химическая связь мономеров с ассоциатами определяется в соответствие с реакциями образования бинарных соединений из простых веществ

$$p_i n_A + q_i n_B = n_{A_{p_i}B_{q_i}} \quad (6)$$

по формулам

$$K_i = \frac{n_{A_{p_i}B_{q_i}}}{n_A^{p_i} n_B^{q_i}}; \quad (7)$$

$$\Delta G_i = -RT \lg K_i, \quad (8)$$

где K_i – константы равновесия реакций типа (6); ΔG_i – изменения энергии Гиббса; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Согласно модели ИАР термодинамические активности компонентов раствора равны молярным долям мономеров:

$$a_A = n_A/n; a_B = n_B/n. \quad (9)$$

Таким образом, уравнения (1) – (3) с учетом определений (5), (7) и (9) получают вид:

$$a_A + a_B + \sum_1^i K_i v^{p_i+q_i-1} a_A^{p_i} a_B^{q_i} = 1; \quad (10)$$

$$a_A v + \sum_1^i p_i K_i v^{p_i+q_i} a_A^{p_i} a_B^{q_i} = 1 - X_B; \quad (11)$$

$$a_B v + \sum_1^i q_i K_i v^{p_i+q_i} a_A^{p_i} a_B^{q_i} = X_B. \quad (12)$$

Если вид и термодинамические свойства ассоциатов известны, то будут известны и численные значения величин p_i , q_i и K_i . Тогда по трем нелинейным уравнениям (10) – (12) можно при каждом заданном значении X_B численным методом установить значения переменных a_A , a_B , v и определить, таким образом, концентрационные зависимости $a_A = f(X_B)$, $a_B = f(X_B)$ и $v = f(X_B)$. Можно также приближенно определить концентрационную зависимость молярного объема раствора $V = f(X_B)$, полагая, что нелинейный характер такой зависимости вызван исключительно ассоциацией компонентов раствора:

$$V = V_A + (V_B - V_A) X_B v(X_B), \quad (13)$$

где $V_A = M_A/\rho_A$, $V_B = M_B/\rho_B$.

Здесь M_i , ρ_i – молекулярные массы и плотности компонентов, соответственно.

Одновременно можно определить и среднюю величину характеристики ассоциации раствора

$$\bar{v} = \frac{\sum_1^k v(X_B)}{k}, \quad (14)$$

где k – число измерений (обычно $k = 9$).

Анализ многокомпонентных термодинамических систем не отличается принципиально от сказанного. В этом случае к исходной системе уравнений (10) – (12) добавляются балансовые уравнения по новым компо-

нентам раствора C, D, \dots и т.д., а все уравнения этой системы пополняются информацией о вновь включаемых в расчет ассоциатах.

В качестве примера выполним анализ термодинамической системы Ni–Ti–Si при 1873 К. Система содержит три подсистемы Ni–Ti, Ni–Si и Ti–Si, характеристики ассоциации \bar{v} которых имеют близкие значения 0,63, 0,59 и 0,59 соответственно. В табл. 1 и на рис. 1 приведены результаты расчета термодинамических свойств системы Ni–Ti при 1800 К. При этом использовались опытные [5] и следующие справочные данные:

Компонент, ассоциат	Ni	Ti	Ni ₃ Ti	NiTi	NiTi ₂
K			1865 [2]	73,1 [2]	34,7 [3]
ρ , г/см ³	7,9 [4]	11,1 [4]			

Очевидно, что опытные данные по активности компонентов вполне удовлетворительно согласуются с расчетными (сплошные и штриховые линии на рис. 1 соответственно). При этом абсолютная погрешность аппроксимации, рассчитанная по формуле

$$\Delta = \frac{\sum_1^k |a_{\text{опыт}}^E - a_{\text{расчет}}^E|}{k} \quad (15)$$

составила 0,023 (здесь $a_i^E = 1 - a_A - a_B$ – избыточная активность компонентов системы). Аналогичный расчет для системы Ni–Si при температуре 1873 К по опытным [6] и справочным данным, приведенным в табл. 2, показал несколько большую погрешность $\Delta = 0,056$. Информацией об опытных данных для системы Ti–Si авторы не располагают.

Таблица 1

Термодинамические свойства системы Ni–Ti при 1800 К

X_{Ti}	Опытные данные [5]		Расчет			
	a_{Ni}	a_{Ti}	a_{Ni}	a_{Ti}	v	V , см ³ /моль
0	1	0	1	0	1	7,90
0,1	0,834	0,0010	0,861	0,0003	0,719	8,13
0,2	0,599	0,0070	0,613	0,0046	0,518	8,23
0,3	0,378	0,0281	0,364	0,0278	0,470	8,35
0,4	0,214	0,0808	0,202	0,0772	0,495	8,53
0,5	0,110	0,182	0,0995	0,168	0,538	8,76
0,6	0,0525	0,336	0,0385	0,338	0,591	9,03
0,7	0,0230	0,524	0,0138	0,551	0,666	9,39
0,8	0,0091	0,717	0,0493	0,738	0,762	9,85
0,9	0,0028	0,878	0,0146	0,886	0,875	10,4
1,0	0	1	0	1	1	11,1

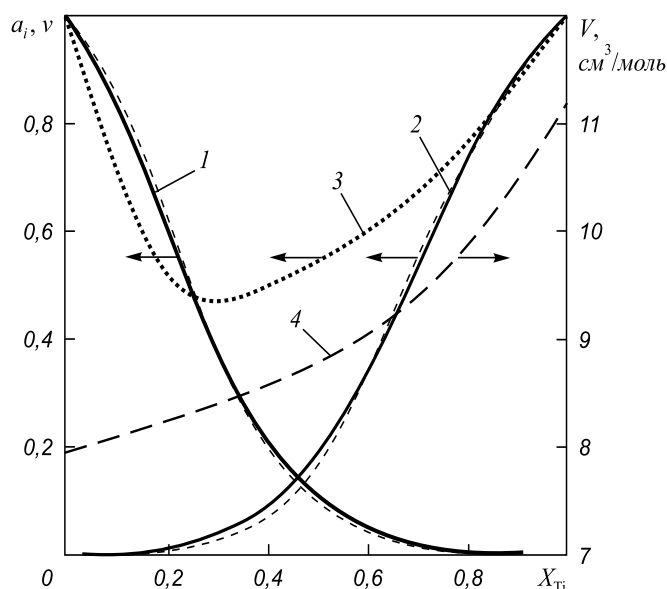


Рис. 1. Термодинамические характеристики бинарного сплава Ni–Ti при 1800 К:
1 – a_{Ni} ; 2 – a_{Ti} ; 3 – v ; 4 – V

Для полной системы Ni–Ti–Si имеется исходная информация по 17-ти интерметаллидам (см. табл. 2). Но из них только компоненты 1 – 11 могут быть включены в расчет. Как показал опыт использования модели ИАР, условиям расчетов удовлетворяют исключительно «простые» бинарные ассоциаты, а именно: «цент-

ральные» ассоциаты типа AB , «левосторонние» ассоциаты типа A_pB и «правосторонние» ассоциаты типа AB_q . Ассоциаты общего типа A_pB_q со стехиометрическими коэффициентами обоих элементов, большими единицы, оказываются по результатам расчетов либо незначимыми, либо вызывают неудовлетворительную аппроксимацию опытных данных.

Кроме того, из данных, приведенных в табл. 2, видно, что для включенных в расчет компонентов 1 – 11 значения величин K и ΔG ниже, чем для остальных компонентов. Исходя из этого, можно предположить, что энергия активации реакций образования ассоциатов составляет 200 – 300 кДж/моль, и поэтому ассоциаты просто не могут образовываться из компонентов 12 – 17. Это же подтверждают и другие наблюдения, например: «В большинстве случаев энергия активации химических реакций между нейтральными молекулами составляет от 80 до 240 кДж/моль» [8].

Следует также учесть, что справочная информация о термодинамических свойствах интерметаллидов часто ограничивается оценкой их твердого состояния. Так, например, верхний предел расчетной температуры в работе [2] указан как 1373 К, а в работе [3] – 1250 К. Экстраполяция таких данных в область высоких температур может внести небольшую расчетную погрешность порядка 3 – 5 %.

На рис. 2 приведен график расчетной активности титана в системе Ni–Ti–Si при 1873 К, а на рис. 3 – гра-

Таблица 2

Термодинамические свойства интерметаллидов системы Ni–Ti–Si при 1873 К

Номер	Система	Интерметаллиды		K	$-\Delta G$, кДж/моль	Библиографический источник
		ассоциируемые	неассоциируемые			
1	Ni–Ti	Ni ₃ Ti		1211	111	[2]
2		NiTi		58,8	63	[2]
3		NiTi ₂		26,0	51	[3]
4	Ni–Si	Ni ₃ Si		25 590	158	[2]
5		Ni ₂ Si		3897	129	[3]
6		NiSi		382	93	[3]
7		NiSi ₂		419	94	[3]
8	Ti–Si	Ti ₃ Si		75 720	175	[2]
9		TiSi		2189	120	[7]
10		TiSi ₂		4858	132	[7]
11	Ni–Ti–Si	NiTiSi		630 100	208	[2]
12	Ni–Si		Ni ₇ Si ₁₃	$2,9 \cdot 10^{12}$	447	[3]
13	Ti–Si		Ti ₅ Si ₃	$1,9 \cdot 10^{14}$	512	[7]
14			Ti ₅ Si ₄	$9,1 \cdot 10^{16}$	608	[2]
15	Ni–Ti–Si		Ni ₃ Ti ₂ Si	$3,5 \cdot 10^9$	342	[2]
16			NiTi ₄ Si ₄	$2,7 \cdot 10^{17}$	625	[2]
17			Ni ₄ Ti ₄ Si ₇	$3,0 \cdot 10^{28}$	1021	[2]

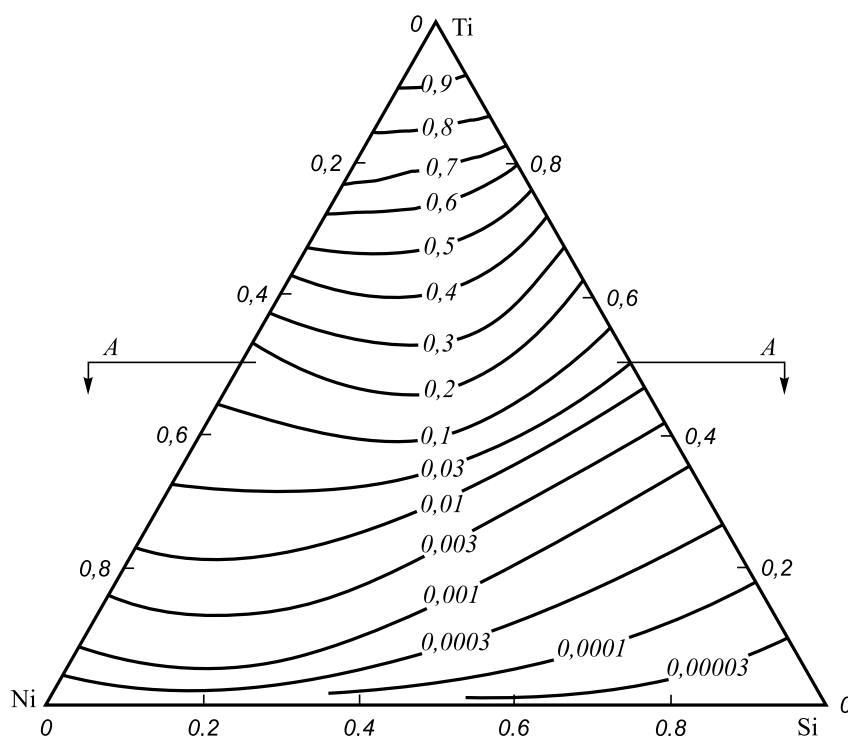


Рис. 2. Изотермы активности титана в системе Ni–Ti–Si при 1873 К

фик концентраций ассоциатов в этой системе при постоянном содержании титана ($X_{\text{Ti}} = 0,5$) и переменных содержаниях кремния и никеля в сплаве (этот графический вариант соответствует разрезу по A–A на рис. 2). Из рис. 3 следует, что основной вклад в общую массу ассоциатов вносят простейшие «центральные» ассоциаты TiSi, NiTi и NiSiTi. А факт значительной concentra-

ции ассоциата NiSiTi в растворе указывает на важность учета тройных взаимодействий между компонентами сплава.

Выводы. Расчет по модели идеальных ассоциированных растворов термодинамической активности компонентов системы, содержащей интерметаллидные химические соединения, можно с приемлемой точностью выполнять, полагая, что химический состав и термодинамические свойства ассоциатов такие же, как у интерметаллидов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бердников В.И., Гудим Ю.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 5. С. 37–41.
2. Tokunaga T., Hashima K., Ohtani H., Hasebe M. // Materials Transactions. 2004. Vol. 45. No. 5. P. 1507–1514.
3. База данных HSC Chemistry. Antti Roine – Pori (Finland): Outokumpu Research Oy, Information Service, 2002.
4. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочник. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
5. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов. / Григорян В.А., Стомахин А.Я., Пономаренко А.Г. и др. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.
6. Алпатов А.В., Падерин С.Н. Расчет параметров взаимодействия через энергию смешения. http://steelcast.ru/interaction_coefficients_calculation_02, 2011.
7. Трусов Б.Г. База данных и программный комплекс Terra. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013.
8. Мануйлов А.В., Родионов В.И. Основы химии. Книга 2-я. – Новосибирск, 2013. <http://www.hemi.nsu.ru/ucheb213.htm>.

© 2014 г. Бердников В.И., Гудим Ю.А.
Поступила 26 февраля 2014 г.

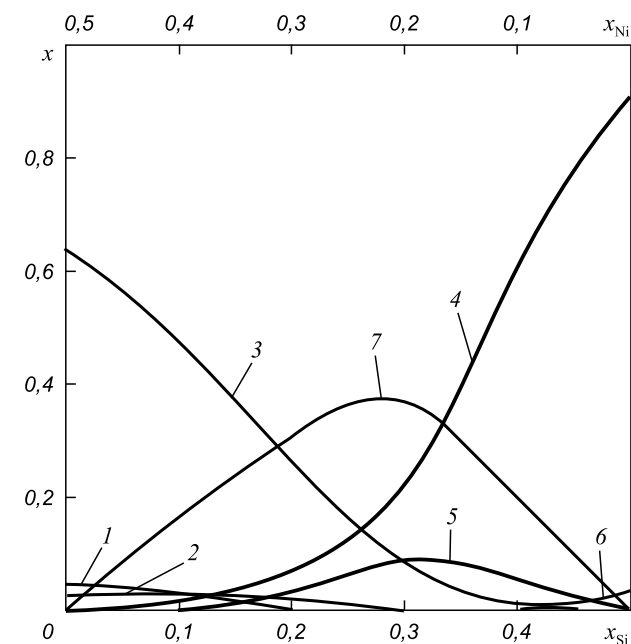


Рис. 3. Концентрации ассоциатов в системе Ni–Ti–Si (1873 К) при $X_{\text{Ti}} = 0,5$:
1 – Ni₃Ti; 2 – NiTi₂; 3 – NiTi; 4 – TiSi; 5 – Ti₃Si; 6 – TiSi₂; 7 – NiTiSi

FORECASTING OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID INTERMETALLIC SOLUTIONS

Berdnikov V.I.¹, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher* (berdnikov-chel@mail.ru)

Gudim Yu.A.^{1,2}, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director*

¹ **South Ural State University** (pr. Lenina, 76, 454080, Chelyabinsk, Russia)

² **LLC Industrial company “Technology of metals”** (Kosareva str., 63, room 486, 454018, Chelyabinsk, Russia)

Abstract. Calculations of the thermodynamic activity of system components that contains intermetallic chemical compounds 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: intermetallic compounds, associated solutions, thermodynamic activity.

REFERENCES

1. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2013. No. 5, pp. 37–41. (In Russ.).
2. Tokunaga T., Hashima K., Ohtani H., Hasebe M. *Materials Transactions*, 2004, Vol. 45, No. 5, pp. 1507–1514.
3. «HSC Chemistry». Antti Roine – Pori (Finland): Outokumpu Research Oy, Information Service, 2002.
4. Zinov'ev V.E. *Teplofizicheskie svoystva metallov pri vysokikh temperaturakh* [Thermophysical properties of metals at high temperatures]. Moscow: Metallurgiya, 1989. 384 p. (In Russ.).
5. Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Ponomarenko A.G. etc. *Fiziko-khimicheskie raschety elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Physico-chemical calculations of the EAF process]. Moscow: Metallurgiya, 1989. 288 p. (In Russ.).
6. Alpatov A.V., Paderin S.N. *Raschet parametrov vzaimodeistviya cherez energiyu smesheniya* [Calculation of the interaction parameters of mixing energy]. Available at URL: http://steelcast.ru/interaction_coefficients_calculation_02, 2011. (In Russ.).
7. Trusov B.G. *Baza dannykh i programmnyi kompleks Terra* [The database and software package Terra]. Moscow: MGTU im. N.E. Bauman, 2013. (In Russ.).
8. Manuilov A.V., Rodionov V.I. *Osnovy khimii* [Basics of Chemistry]. Book 2. Novosibirsk, 2013. Available at URL: <http://www.hemi.nsu.ru/ucheb213.htm>. (In Russ.).

Received February 26, 2014