

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ БАРИЙ–МЕДЬ

© 1996 г. Е. Б. Рудный

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 31.01.95 г.

Совместной обработкой экспериментальных температур ликвидуса, температур невариантных равновесий и термодинамических свойств фаз системы Ва–Cu получены выражения для энергии Гиббса расплава и интерметаллических фаз ВаCu и ВаCu₁₃. Из этих данных рассчитана диаграмма фазовых состояний системы Ва–Cu, которая наилучшим образом согласуется со всеми имеющимися результатами прямых экспериментальных измерений.

В настоящей работе ставилась задача получить самосогласованное термодинамическое описание или, как часто говорят, оптимизировать диаграмму состояний бинарной системы Ва–Cu. Это подразумевает совместную обработку всех имеющихся экспериментальных данных с целью определения энергий Гиббса для фаз, образующих систему Ва–Cu.

ИСХОДНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В работах [1, 2] (их детальный обзор см. в [3]) методом термического анализа при охлаждении расплавов изучена диаграмма состояния Ва–Cu (рис. 1) и установлено, что в системе образуются два соединения (ВаCu и ВаCu₁₃) с пренебрежимо

малой областью твердых растворов, взаимная растворимость металлов также мала. В [4] выполнены новые измерения температур ликвидуса и невариантных равновесий фазовой диаграммы системы Ва–Cu, которые хорошо согласуются с результатами [1, 2]. Основное отличие связано с температурой перитектического разложения соединения ВаCu₁₃. В [4] с использованием термического анализа при нагревании образцов показано, что в области ВаCu₁₃ легко образуются переохлажденные расплавы, что, вероятно, привело к заниженной температуре перитектического разложения этого соединения, определенной по кривым охлаждения сплавов [1, 2].

В работах [5, 6] определены парциальные энтальпии растворения металлов (рис. 2). Данные

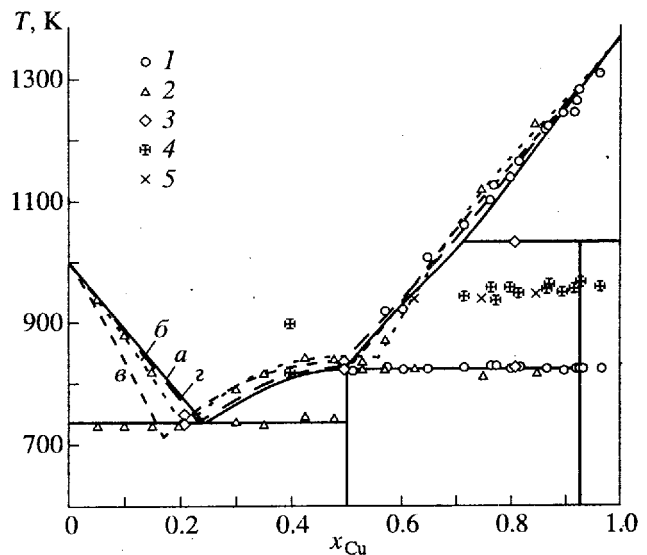


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний системы Ва–Cu. Экспериментальные данные, использованные при обработке: 1 – [1], 2 – [2], 3 – [4] и не использованные при обработке: 4 – [1], 5 – [2]. Полученные расчетные кривые: а – данная работа, б – [3], в – [11], з – [4].

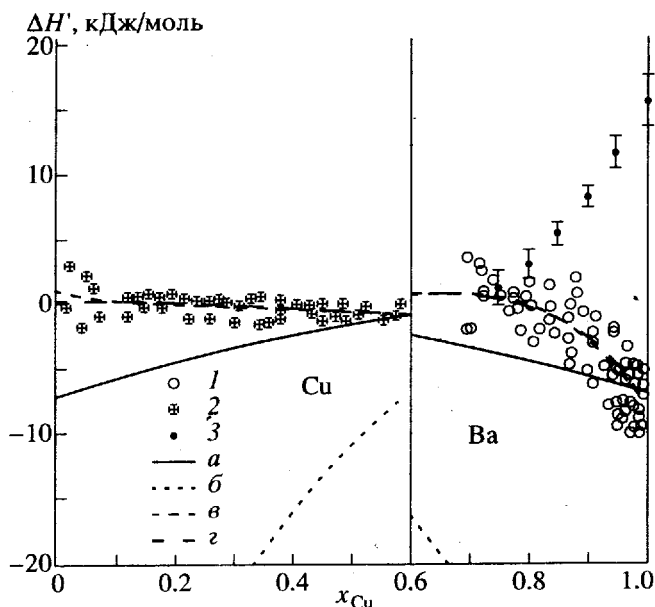


Рис. 2. Парциальные энтальпии растворения компонентов. Экспериментальные данные: 1, 2 – [5], 3 – [6]; а–з – см. рис. 1.

этих работ противоречат друг другу: парциальные энтальпии растворения бария в меди имеют разные знаки. Причины расхождения неясны, но есть основание считать, что тепловые эффекты при образовании расплавов Ва–Cu невелики. Из термодинамических свойств интерметаллических соединений ВаCu и ВаCu₁₃ известна только энтальпия образования ВаCu, определенная калориметрией растворения в работе [4].

Термодинамические модели фаз. В соответствии с результатами [1, 2], взаимная растворимость твердых металлов и область гомогенности интерметаллических соединений считались пренебрежимо малыми. Для энергии Гиббса бария и меди использованы данные [7]. При расчете энергии Гиббса соединений и расплава применялось приближение нулевого изменения теплоемкости при образовании фаз

$$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{ОЦК}) + \frac{1}{2}\text{Cu}(\text{ГЦК}) = \frac{1}{2}\text{ВаCu}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{14}\text{Ba}(\text{ОЦК}) + \frac{13}{14}\text{Cu}(\text{ГЦК}) = \frac{1}{14}\text{ВаCu}_{13}, \quad (2)$$

$\Delta C_p(1) = \Delta C_p(2) = 0$, а энергия Гиббса расплава описывалась уравнением Рейдлица–Кистера

$$\Delta_{\text{mix}}G = x_{\text{Ba}}RT \ln x_{\text{Ba}} + x_{\text{Cu}}RT \ln x_{\text{Cu}} + \sum_i x_{\text{Ba}} x_{\text{Cu}} (A_i + B_i T) (x_{\text{Cu}} - x_{\text{Ba}})^i, \quad (3)$$

где x_{Ba} и x_{Cu} – мольные доли бария и меди, T – температура, R – универсальная газовая постоянная, A_i и B_i – параметры взаимодействия. Энтальпии и энтропии реакций (1), (2) и неизвестные параметры взаимодействия A_i и B_i в уравнении (3) для энергии Гиббса расплава подлежат определению (в дальнейшем вектор Θ).

Статистическая обработка экспериментальных данных. Для совместной обработки имеющихся экспериментальных данных использован метод под названием “нелинейная физико-химическая модель + линейная модель ошибки” [8]. Считалось, что все экспериментальные величины описываются уравнением

$$y_{ij} = f_i(x_{ij}, \Theta) + \varepsilon_{ij}. \quad (4)$$

Индекс i нумерует разные эксперименты, индекс j нумерует разные экспериментальные точки внутри данного i -го эксперимента, а вектор Θ содержит неизвестные параметры. В разных экспериментах y и x соответствуют разным физическим величинам (температуре и составу, энтальпии растворения и составу, и т.д.) и между ними существуют разные функциональные зависимости f_i .

Зависимости для температур ликвидуса и невариантных равновесий при описании фазовой диаграммы записывались в рамках метода прямой минимизации (см. например [9]):

$$T_{ij, \text{mono}} = T_{ij}^{\text{calc}} \{x_{ij}, \Theta\} + \varepsilon_{ij}, \quad (5)$$

$$T_{ij, \text{non}} = T_{ij, \text{non}}^{\text{calc}} \{\Theta\} + \varepsilon_{ij}, \quad (6)$$

где индекс “mono” относится к точкам на кривой ликвидуса, “non” – к температурам невариантных точек, x_{ij} – мольная доля меди в расплаве. При заданных значениях параметров расчетные значения температуры ликвидуса $T_{ij, \text{mono}}^{\text{calc}}$ и невариантных точек $T_{ij, \text{non}}^{\text{calc}}$ находились из уравнений

$$G_{m, \text{Ba, ОЦК}}(T) = \mu_{\text{Ba, ж}}(T, x, A_i, B_i),$$

$$G_{m, \text{Cu, ГЦК}}(T) = \mu_{\text{Cu, ж}}(T, x, A_i, B_i),$$

$$G_{m, \text{ВаCu}} \{T, \Delta H(1), \Delta S(1)\} = \mu_{\text{Ba, ж}}(T, x, A_i, B_i) + \mu_{\text{Cu, ж}}(T, x, A_i, B_i),$$

$$G_{m, \text{ВаCu}_{13}} \{T, \Delta H(2), \Delta S(2)\} = \mu_{\text{Ba, ж}}(T, x, A_i, B_i) + 13\mu_{\text{Cu, ж}}(T, x, A_i, B_i),$$

которые решались численно методом Ньютона–Рафсона.

В дополнение к уравнениям (5), (6) в совместной обработке использованы термодинамические данные по парциальным энтальпиям смешения:

$$\Delta H'_{\text{Ba, ij}} = \Delta H'_{\text{Ba, ij}}^{\text{calc}} \{T, x_{ij}, A_i\} + \varepsilon_{ij}, \quad (7)$$

$$\Delta H'_{\text{Cu, ij}} = \Delta H'_{\text{Cu, ij}}^{\text{calc}} \{T, x_{ij}, A_i\} + \varepsilon_{ij} \quad (8)$$

и энтальпии реакции (1)

$$\Delta H(1)_{ij} = \Delta H(1)^{\text{calc}} + \varepsilon_{ij}. \quad (9)$$

Основное отличие нашей работы от других, посвященных оптимизации диаграмм состояния, связано с моделью ошибок. В соответствии с методом, описанным в работе [8], предполагалось, что полная ошибка ε_{ij} в уравнениях (5)–(9) состоит из нескольких компонентов и подчиняется уравнению

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{r, ij} + \varepsilon_{a, i} + \varepsilon_{b, i}(x_{ij} - x_i), \quad (10)$$

где x_i есть среднее значение величин x_{ij} в i -м эксперименте, $\varepsilon_{r, ij}$ – собственно ошибка воспроизводимости, а величины $\varepsilon_{a, i}$ и $\varepsilon_{b, i}$ соответствуют систематическим ошибкам сдвига (калибровки) и поворота (тренда) в i -й серии. На рис. 3 показана типичная зависимость полных ошибок ε_{ij} для некоторой i -й

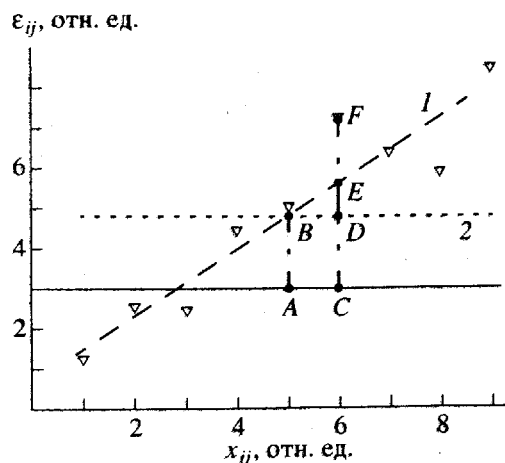


Рис. 3. Типичное поведение полных ошибок ϵ_{ij} для i -й серии экспериментальных данных относительно рекомендованного решения, точки – ошибки, 1 – наилучшая линия описания ошибок, 2 – наилучшая линия описания ошибок при сохранении параллельности рекомендованному решению, точка А соответствует среднему значению величины x_{ij} в данной серии.

серии. Уравнению (10) может быть дана графическая интерпретация:

$$FC = FE + DC + ED.$$

В силу наличия систематических ошибок $\epsilon_{a,i}$ и $\epsilon_{b,i}$, которые постоянны в i -й серии и изменяются только при переходе от серии к серии, полные ошибки разбросаны относительно пунктирной

линии на рис. 3, которая сдвинута и повернута относительно линии, соответствующей рекомендованному функциональному уравнению для f_i .

Предполагалось, что компоненты ошибки $\epsilon_{r,ij}$, $\epsilon_{a,i}$ и $\epsilon_{b,i}$ – это независимые случайные величины, которые имеют нулевые математические ожидания и дисперсии равные $\sigma_{r,i}^2$, $\sigma_{a,i}^2$, $\sigma_{b,i}^2$ соответственно. Для определения неизвестных параметров физико-химической модели (вектор Θ) и неизвестных дисперсий использован метод максимального правдоподобия – максимизация выражения

$$L = -\ln\{\det[D(\epsilon)]\} - \epsilon'D(\epsilon)^{-1}\epsilon, \quad (11)$$

где ϵ – вектор полных остатков $\epsilon_{ij} = y_{ij} - f_i(x_{ij}; \Theta)$, относительно неизвестных физико-химических параметров и дисперсий компонентов ошибок. Правая часть уравнения (11) записана в предположении о нормальном распределении компонентов ошибок $\epsilon_{r,ij}$, $\epsilon_{a,i}$ и $\epsilon_{b,i}$. Алгоритм поиска максимума L в рамках используемой модели ошибок описан в работе [8].

Выполнено несколько расчетов при разном числе неизвестных параметров. Рекомендованное решение (табл. 1 и 2), расчетные невариантные точки системы (табл. 3) получены при оставлении четырех неизвестных – двух энтальпий реакций (1) и (2) и двух параметров взаимодействия расплава A_0 и B_0 . Энтропии реакций (1) и (2) в принятой модели равны нулю на основе известных за-

Таблица 1. Энтальпии (Дж/моль) и энтропии (Дж/(моль К)) реакций (1) и (2)

Метод	$-\Delta H^\circ (1)$	$-\Delta S^\circ (1)$	$-\Delta H^\circ (2)$	$-\Delta S^\circ (2)$
Расчет [3]	19829	18.758	4265.0	3.801
Расчет [11]	22208	19.705	2885	1.856
Расчет [4]	2679.41	0.25394	1016.90	0.0*
Опыт [4]	2597 ± 3915			
Расчет (данная работа)	2594	0.0*	924.6	0.0*

* Значение параметра фиксировалось при расчете.

Таблица 2. Термодинамические свойства расплава Ва–Си (коэффициенты уравнения (3)) по нашим (I) и данным [3, 4, 11]

Данные	$-A_0$	A_1	$-A_2$	$-A_3$	B_0	B_1	B_2	B_3
	Дж/моль				Дж/(моль К)			
[3]	45121.5	1143	0*	0*	42.86	0*	0*	0*
[11]	764.8	-2595.8	2879.6	1970.9	-18.96614	16.93798	0*	0*
[4]	713.94	-2798.20	2905.60	990.44	-5.79964	5.29005	3.47621	0*
I	7191	0*	0*	0*	3.363	0*	0*	0*

* Значение параметра фиксировалось при расчете.

кономерностей для твердофазных реакций [10]. Выбор оптимального числа параметров и подробности статистической обработки будут описаны в отдельной публикации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее термодинамическое описание диаграммы состояния Ва-Си проводилось в [3, 4, 11]. На рис. 1 и 2 представлены первичные экспериментальные данные и результаты их обработки. Термодинамические свойства интерметаллических соединений и расплава даны в табл. 1 и 2, невариантные точки – в табл. 3. Энергии Гиббса смешения жидких сплавов Ва-Си представлены на рис. 4.

Имеющиеся описания диаграммы фазовых состояний Ва-Си в целом неплохо воспроизводят экспериментальные температуры ликвидуса и невариантных равновесий и близки друг к другу (см. рис. 1 и табл. 3). Основное различие между результатами [3, 11], с одной стороны, и [4] и нашей работы, с другой, заключается в температуре перитектического разложения ВаCu₁₃. Описания [3, 11] основаны на результатах [1, 2], а описание [4], как и наше, – на данных [4], которые представляются нам более убедительными. В других областях диаграммы наихудшими являются результаты [11]. Так, расчетная температура эвтектики Ва-L-ВаCu в [11], равная 710 К, заметно ниже экспериментальной (731 К [2]), неудовлетворительно передается и описание бариевой ветви ликвидуса.

Существенно сильнее различаются описания парциальных энтальпий растворения (рис. 2), термодинамические свойства интерметаллических соединений (табл. 1) и энергии Гиббса смешения расплава (рис. 4). Во время выполнения работы [3] экспериментальные данные по энтальпиям растворения отсутствовали, и их величины определяли только из диаграммы состояния. Поэтому нет ничего удивительного в сильном различии предсказанных и экспериментальных энтальпий. Описания энтальпий в [4, 11] основаны на результатах [5] и хорошо воспроизводят их. В нашей работе учтены новые экспериментальные

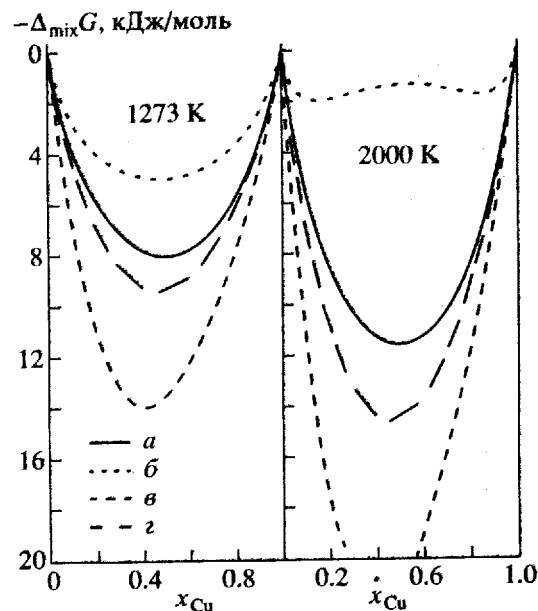


Рис. 4. Энергии Гиббса смешения жидких сплавов Ва-Си; а-г – см. рис. 1.

данные [6], расходящиеся с приведенными в [5]. Без дополнительных экспериментов нет основания предпочесть какую-либо из работ [5, 6], и тепловые эффекты образования жидких сплавов в настоящей работе считались близкими к нулю.

Авторы [3] не уделили достаточного внимания полученному термодинамическому описанию расплава – они не проверили поведение рекомендованной ими зависимости энергии Гиббса расплава от состава при высоких температурах и не заметили, что предлагаемый ими набор параметров предсказывает расщепление расплава с нижней критической температурой (~1900 К, см. рис. 4). Такой тип расщепления практически не встречается у металлических расплавов [12].

Автор благодарит Г.Ф. Воронина, В.А. Лысенко и И.А. Зайцеву за плодотворные дискуссии, Международный научный фонд (грант MRL-000) – за финансовую поддержку.

Таблица 3. Нонвариантные равновесия в системе Ва-Си по нашим (I) и данным [3, 4, 11]

Данные	Ва-L-ВаCu		ВаCu-L-ВаCu ₁₃		ВаCu		ВаCu ₁₃ -L-Cu	
	T, K	x _{Cu}	T, K	x _{Cu}	T, K	x _{Cu}	T, K	x _{Cu}
[3]	731	0.206	823	0.550	843	0.5	943	0.632
[11]	710	0.170	832	0.520	833	0.5	934	0.612
[4]	731	0.239	823	0.494	829	0.5	1031	0.704
I	734	0.248	821	0.502	821	0.5	1031	0.717

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braun P.B., Meijering J.L. // *Rec. Trav. Chim.* 1959. V. 78. P. 71.
2. Bruzzone G. // *J. Less-Common Metals.* 1971. V. 25. P. 361.
3. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // *Bul. Phase Diagramm.* 1984. V. 5. P. 564.
4. Konetzki R., Schmid-Fetzer R., Watson A. et al. // *Z. Metallkunde.* 1993. B. 84. S. 569.
5. Николаенко И.В., Турчанин М.А., Михайловская М.В., Баталин Г.И. // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1989. № 1. С. 31.
6. Usenko N.I., Ivanov M.I., Petiuh V.M., Witusiewicz V.T. // *J. Alloys Comp.* 1993. V. 190. P. 149.
7. Dinsdale A.T. // *CALPHAD.* 1991. V. 15. P. 317.
8. Rudnyi E.B. // *InCINC'94, The First International Chemometrics InterNet Conference, 1994* (<http://www.emsl.pnl.gov:2080/docs/incinc/homepage.html>). Доклад также можно получить по электронной почте от автора – rudnyi@mch.chem.msu.su.
9. Воронин Г.Ф. // *Журн. физ. химии.* 1988. Т. 62. С. 1084.
10. Цагарейшвили Д.Ш. *Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ.* Тбилиси: Мецниереба, 1977. 264 с.
11. an Mey S., Hack K., Itagaki K. et al. // *CALPHAD.* 1990. V. 14. P. 175.
12. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. *Selected Values of the Thermodynamics Properties of Binary Alloys.* Ohio: Amer. Soc. Met., 1973.