

Термодинамическое описание системы барий - медь

Рудный Е.Б.

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

Совместной обработкой экспериментальных температур ликвидуса, температур невариантных равновесий и термодинамических свойств фаз системы Ва-Си получены выражения для энергии Гиббса расплава и интерметаллических фаз ВаСи и ВаСи₁₃. Из этих данных рассчитана диграмма фазовых состояний Ва-Си, которая в определенном смысле наилучшим образом согласуется со всеми имеющимися результатами прямых экспериментальных измерений.

В настоящей работе ставилась задача получить самосогласованное термодинамическое описание, или, как часто говорят, оптимизировать бинарную систему Ва-Си. Это подразумевает совместную обработку всех имеющихся экспериментальных данных с целью определения энергий Гиббса для фаз, образующих систему Ва-Си.

Исходные экспериментальные данные. В работах [1, 2] (их детальный обзор см. в [3]) методом термического анализа при охлаждении расплавов изучена диаграмма состояния Ва-Си (см. рис. 1) и установлено, что в системе образуются два соединения, ВаСи и ВаСи₁₃, с пренебрежимо малой областью твердых растворов. Взаимная растворимость металлов также мала. В [4] выполнены новые измерения температур ликвидуса и невариантных равновесий фазовой диаграммы Ва-Си, которые хорошо согласуются с результатами [1, 2]. Основное отличие связано с температурой перитектического разложения соединения ВаСи₁₃. В [4] с использованием термического анализа при нагревании образцов показано, что в области ВаСи₁₃ легко образуются переохлажденные расплавы, что вероятно привело к заниженной температуре перитектического разложения этого соединения в опытах [1, 2] по кривым охлаждения сплавов.

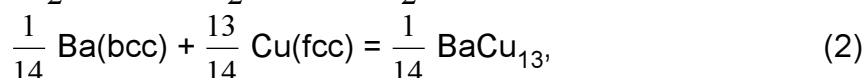
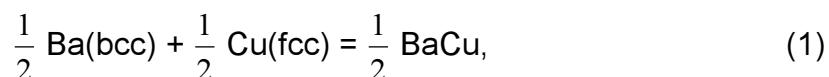
В работах [5, 6] определены парциальные энтальпии растворения металлов (см. рис. 2). Данные этих работ противоречат друг другу: имеют разный знак парциальной

энтальпии растворения бария в меди. Причины расхождения неясны, но, тем не менее, эти результаты дают основание считать, что тепловые эффекты при образовании расплавов Ва-Си невелики.

Из термодинамических свойств интерметаллических соединений ВаСи и ВаСи₁₃ известна только энтальпия образования ВаСи, определенная калориметрией растворения в работе [4].

Термодинамические модели фаз. В соответствии с результатами [1, 2] взаимная растворимость твердых металлов и область гомогенности интерметаллических соединений считалась пренебрежимо малой. Для энергии Гиббса бария и меди использованы данные [7].

При расчете энергии Гиббса соединений и расплава применялось приближение нулевого изменения теплоемкости при образовании фаз



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

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

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 являются неизвестными, подлежащими определению (в дальнейшем вектор $\dot{\Theta}$).

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

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

Индекс i нумерует разные эксперименты, индекс j нумерует разные экспериментальные точки внутри данного i -ого эксперимента, а вектор $\dot{\Theta}$ 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]):

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

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

где индекс *mono* относится к точкам на кривой ликвидуса и *non* к температурам невариантных точек, а x_{ij} обозначает мольную долю меди в расплаве. При заданных значениях параметров расчетные значения температуры ликвидуса $T_{ij,mono}^{calc}$ и невариантных точек $T_{ij,non}^{calc}$ находились из уравнений

$$G_{m,Ba,bcc}(T) = \mu_{Ba,l}(T, x, A_i, B_i)$$

$$G_{m,Cu,fcc}(T) = \mu_{Cu,l}(T, x, A_i, B_i)$$

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

$$G_{m,BaCu_{13}}\{T, \Delta H(2), \Delta S(2)\} = \mu_{Ba,l}(T, x, A_i, B_i) + 13\mu_{Cu,l}(T, x, A_i, B_i),$$

которые решались численно методом Ньютона-Рафсона.

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

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

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

и энтальпии реакции (1)

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

Основное отличие нашей работы от других, посвященных оптимизации диаграмм состояния, связано с моделью ошибок. В соответствии с методом,

описанном 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 -ом 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 -ой серии. На рис. 3 показана типичная зависимость полных остатков ε_{ij} для некоторой i -ой серии и уравнению (10) может быть дана графическая интерпретация

$$FC = FE + DC + ED$$

В силу наличия систематических ошибок $\varepsilon_{a,i}$ и $\varepsilon_{b,i}$, которые постоянны в i -ой серии и изменяются только при переходе от серии к серии, полные остатки разбросаны относительно пунктирной линии на рис. 3, которая сдвинута и повернута относительно рекомендуемого функционального уравнения f_i .

Предполагалось, что компоненты ошибки $\varepsilon_{r,ij}$, $\varepsilon_{a,i}$ и $\varepsilon_{b,i}$ - 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 $\hat{\Theta}$) и неизвестных дисперсий использован метод максимального правдоподобия - максимизация выражения

$$L = - \ln \{ \det[\mathbf{D}(\hat{\varepsilon})] \} - \hat{\varepsilon}' \mathbf{D}(\hat{\varepsilon})^{-1} \hat{\varepsilon} \quad (11)$$

где $\hat{\varepsilon}$ - вектор полных остатков $\varepsilon_{ij} = y_{ij} - f_i(x_{ij}; \hat{\Theta})$, относительно неизвестных физико-химических параметров и дисперсий компонентов ошибок. Правая часть уравнения (11) записана в предположении о нормальном распределении компонентов ошибок $\varepsilon_{r,ij}$, $\varepsilon_{a,i}$ и $\varepsilon_{b,i}$. В нашем случае, когда исходные распределения неизвестны, максимизацию (11) можно рассматривать как эвристический рецепт нахождения не самых плохих оценок параметров и дисперсий (функция квази-правдоподобия). 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 инвариантные 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 закономерностей 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, инвариантные точки в табл. 3. Энергии Гиббса смешения жидких сплавов Ва-Си изображены на рис. 4.

Имеющиеся описания диаграммы фазовых состояний Ва-Си в целом неплохо воспроизводят экспериментальные температуры ликвидуса и инвариантных равновесий и близки друг к другу (см. рис. 1 и табл. 3). Основная разница между работами [3, 11], с одной стороны, и [4] и нашей работы, с другой, заключается в температуре перитектического разложения $BaCu_{13}$. Описания [3, 11] основаны на результатах [1, 2], а описание [4], как и наше, - на результатах [4], которые представляются нам более убедительными. В других областях диаграммы наилучшими являются результаты [11]. Так, расчетная температура эвтектики Ва-L-ВаСи 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 данные [6], расходящиеся с [5]. Без проведения 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 расслаивание расплава с нижней критической температурой, равной приближенно 1900 К (см. рис. 4). Такой тип расслаивания практически не встречается у металлических расплавов [12].

Автор благодарит Г.Ф. Воронина, В.А. Лысенко и И.А. Зайцеву за плодотворные дискуссии, которые проходили во время выполнения работы. Международный Научный Фонд (грант MRL-000) оказал финансовую поддержку, сделавшую данную работу возможной.

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.* // 1984. V. 5. P. 564.
4. *Konetzki R., Schmid-Fetzer R., Watson A., Argent B., Fries S.G., Lukas H.L.* // *Z. Metallkunde.* 1993. V. 84. P. 569.
5. *Николаенко И.В., Турчанин М.А., Михайловская М.В., Баталин Г.И.* // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1989. N 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.* // *Ж. 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., Spencer P.J., Neuschutz D.* // *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. for Met. 1973.

Таблица 1. Энтальпии и энтропии реакций (1) и (2)

	BaCu		BaCu ₁₃	
	$\Delta H^{\circ}(1)$ Дж/моль	$\Delta S^{\circ}(1)$ Дж/К/моль	$\Delta H^{\circ}(2)$ Дж/моль	$\Delta S^{\circ}(2)$ Дж/К/моль
[3] расчет	-19829.	-18.758	-4265.0	-3.801
[11] расчет	-22208.	-19.705	-2885	-1.856
[4] расчет	-2679.41	-0.25394	-1016.90	0.0*
[4] эксп.	-2597±3915			
данная работа расчет	-2594.	-0.0*	-924.6	0.0*

* - значение параметра фиксировалось при расчете

Таблица 2. Термодинамические свойства расплава Ва-Си (коэффициенты в уравнении 3*)

	A_0	A_1	A_2	A_3	B_0	B_1	B_2	B_3
[3]	-45121.5	1143	0.**	0.**	42.86	0.**	0.**	0.**
[11]	-764.8	-2595.8	-2879.6	-1970.9	-18.9661416.93798		0.**	0.**
[4]	-713.94	-2798.20	-2905.60	-990.44	-5.79964	5.29005	3.47621	0.**
данная работа	-7191	0.**	0.**	0.**	3.363	0.**	0.**	0.**

* - A_i в Дж/моль, B_i в Дж/К/моль

** - значение параметра фиксировалось при расчете

Таблица 3. Нонвариантные равновесия в системе Ва-Сu

	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]	7310.206	8230.550	8430.5	9430.632
[11]	7100.170	8320.520	8330.5	9340.612
[4]	7310.239	8230.494	8290.5	10310.704
данная работа	7340.248	8210.502	8210.5	10310.717

Подписи к рисункам

Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний системы Ва-Си. Экспериментальные данные, использованные при обработке: \circ - [1], Δ - [2], \diamond - [4]. Экспериментальные данные, не использованные при обработке: \blackstar - [1], x - [2]. Полученные расчетные кривые: ----- - [3], — — — - [11], ——— ——— - [4], ———— - данная работа.

Рис. 2. Парциальные энтальпии растворения компонентов. Экспериментальные данные: \circ , \blackstar - [5], \bullet - [6]. Полученные расчетные кривые: ----- - [3], — — — - [11], ——— ——— - [4], ———— - данная работа.

Рис. 3. Типичное поведение полных остатков ε_{ij} для i -ой серии экспериментальных данных относительно рекомендованного решения. ∇ - остатки, ——— ——— - наилучшая линия описания остатков, ----- - наилучшая линия описания остатков, при сохранении параллельности рекомендованному решению, точка А соответствует среднему значению величина X_{ij} в данной серии.

Рис. 4. Энергии Гиббса смешения жидких сплавов Ва-Си: ----- - [3], — — — - [11], ——— ——— - [4], ———— - данная работа.

