

Термодинамическое описание системы медь - иттрий

Рудный Е.Б.

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

На основе данных об экспериментальных температурах ликвидуса, координат неинвариантных равновесий, энтальпий смешения жидких сплавов системы Cu-Y и энтальпии образования соединения CuY получены выражения для энергии Гиббса расплава и интерметаллических фаз Cu_6Y , Cu_4Y , Cu_7Y_2 , Cu_2Y и CuY. Из этих данных рассчитана диаграмма фазовых состояний Cu-Y, которая в определенном смысле наилучшим образом согласуется со всеми имеющимися результатами прямых экспериментальных измерений.

Настоящая работа является продолжением проекта по термодинамическому описанию тройной системы Ba-Cu-Y [1] и посвящена оптимизации бинарной системы Cu-Y.

Исходные экспериментальные данные. Экспериментальные данные по диаграмме фазовых состояний Cu-Y (см. рис. 1) собраны и обсуждены в обзоре [2] и справочниках [3-6] (оригинальные работы [7-12]). После опубликования [2-6] появились новые экспериментальные исследования диаграммы Cu-Y в [13, 14].

В конденсированном состоянии образуется ряд соединений: Cu_6Y , Cu_4Y , Cu_7Y_2 , Cu_2Y и CuY. Первые два из них имеют область гомогенности шириной в несколько мольных процентов, а область гомогенности соединений Cu_2Y и CuY и взаимная растворимость металлов пренебрежимо малы. Существование соединения Cu_7Y_2 впервые доказано в [11] и впоследствии подтверждено в [15, 16].

В [17-20] калориметрически измерены интегральные энтальпии смешения расплавов Cu-Y (см. рис. 2), а в работе [21] определена энтальпия образования соединения CuY. В [14] и [19] измерены температурные зависимости энтальпии $H_T - H_{298}$ для ряда составов системы Cu-Y (см. рис. 3).

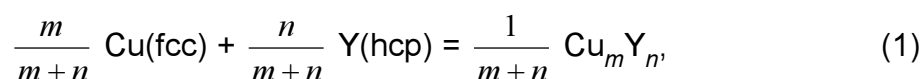
При изучении кривых зависимости электродных потенциалов системы CuY в расплавах NaCl-KCl-YCl от времени оценены энергии Гиббса образования соединений Cu_6Y , Cu_2Y и CuY [22]. Эти результаты не учтены в настоящей работе. Согласно [22]

соединение Cu_6Y термодинамически нестабильно и должно распадаться на Cu и Cu_4Y , что противоречит остальным работам.

В [23] исследовано испарение расплавов Cu-Y . К сожалению, авторы не указали к каким температурам относятся приводимые скорости испарения расплавов, что не дает возможности использовать их данные.

Термодинамические модели фаз. При термодинамическом описании диаграммы состояния Cu-Y взаимная растворимость твердых металлов и области гомогенности интерметаллических соединений Cu_6Y , Cu_4Y , Cu_7Y_2 , Cu_2Y , CuY считались пренебрежимо малыми. В оригинальных работах упоминается, что Cu_6Y и Cu_4Y имеют области гомогенности шириной в несколько мольных процентов, но экспериментальные данные для положения соответствующих равновесий отсутствуют. Для энергии Гиббса меди и иттрия использованы данные из [24].

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



а энергия Гиббса расплава описывалась уравнением Рейдлица-Кистера

$$\Delta_{\text{mix}} G = x_{\text{Cu}} RT \ln x_{\text{Cu}} + x_{\text{Y}} RT \ln x_{\text{Y}} + \sum_i x_{\text{Cu}} x_{\text{Y}} (A_i + T B_i + T C_i \ln T) (x_{\text{Y}} - x_{\text{Cu}})^i, \quad (2)$$

где x_{Cu} и x_{Y} - мольные доли меди и иттрия, T - температура, R - универсальная газовая постоянная, A_i , B_i и C_i - параметры взаимодействия.

Энтальпии и энтропии реакций типа (1) и неизвестные параметры взаимодействия A_i , B_i и C_i в уравнении (2) для энергии Гиббса расплава являются неизвестными, подлежащими определению (в дальнейшем вектор $\vec{\Theta}$).

Статистическая обработка экспериментальных данных. Для совместной обработки разнородных экспериментальных данных, относящихся к системе Cu-Y , использован метод, который в [25] назван как "нелинейная физико-химическая модель + линейная модель ошибки".

Считалось, что экспериментальные величины в общем виде описываются уравнением

$$y_{ij} = f_i(x_{ij}; \dot{\Theta}) + \varepsilon_{ij}. \quad (3)$$

Индекс i нумерует разные эксперименты по измерению величины y в зависимости от x (температура и состав, энтальпия растворения и состав, и т.д.). Между y и x существуют разные функциональные зависимости f_i , однако они содержат одни и те же неизвестные параметры (вектор $\dot{\Theta}$). Индекс j нумерует точки внутри i -ого эксперимента.

В оригинальных работах по термическому анализу системы Cu-Y результаты приведены как значения координат эвтектик и температур плавления соединений. Уравнение (3) для температур плавления соединений [9, 10, 14] имеет вид

$$T_{ij,melt} = T_{ij,melt}^{calc}\{x_{ij}, \dot{\Theta}\} + \varepsilon_{ij}, \quad (4)$$

где здесь и далее x_{ij} обозначает мольную долю иттрия в расплаве. При заданных значениях параметров расчетные значения температур находились из уравнения типа (на примере CuY)

$$G_{m,CuY}\{T, \Delta H(5), \Delta S(5)\} = \mu_{Cu,l}(T, x, A_i, B_i, C_i) + \mu_{Y,l}(T, x, A_i, B_i, C_i)$$

численно методом Ньютона-Рафсона.

Функциональные зависимости температур и мольных долей эвтектик [7-14] записывались в виде

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

$$x_{ij,e} = x_{ij,e}^{calc}\{\dot{\Theta}\} + \varepsilon_{ij}. \quad (6)$$

где расчетные температуры и мольные доли при заданном векторе $\dot{\Theta}$ находились при решении систем из двух уравнений (на примере эвтектики Cu-L-Cu₆Y)

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

$$G_{m,Cu_6Y}\{T, \Delta H(1), \Delta S(1)\} = 6\mu_{Cu,l}(T, x, A_i, B_i) + \mu_{Y,l}(T, x, A_i, B_i)$$

Системы уравнений решались численно путем минимизации суммы квадратов невязок уравнений методом Марквардта.

Помимо данных термического анализа в совместную обработку были включены интегральные энтальпии смешения [17-20]

$$\Delta_{\text{mix}}H_{ij}/(1-x_{ij})/x_{ij} = \Delta_{\text{mix}}H_{ij}^{\text{calc}}\{T_{ij}, x_{ij}, A_i, C_i\}/(1-x_{ij})/x_{ij} + \varepsilon_{ij}, \quad (7)$$

температурные зависимости энтальпии восьми составов системы Cu-Y [14, 19]

$$(H_T - H_{298})_{ij} = (H_T - H_{298})_{ij}^{\text{calc}}\{T_{ij}, x_i, \dot{\Theta}\} + \varepsilon_{ij}, \quad (8)$$

и энтальпия образования CuY [21]

$$\Delta H(5)_{ij} = \Delta H(5)_{ij}^{\text{calc}} + \varepsilon_{ij}. \quad (9)$$

Отличие нашей работы от других, посвященных оптимизации диаграмм состояния, связано с моделью ошибок. В соответствии с методом, описанном в [25], предполагалось, что полный остаток ε_{ij} в уравнениях (4)-(9) выражается как

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

(линейная модель ошибки). Величины $\varepsilon_{a,i}$ и $\varepsilon_{b,i}$ соответствуют систематическим ошибкам сдвига (калибровки) и поворота (тренда) в i -ой серии, а величина $\varepsilon_{r,ij}$ описывает собственно ошибку воспроизводимости (см. подробнее в [1, 25]). 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 нахождения неизвестных термодинамических параметров (вектор $\dot{\Theta}$) и неизвестных дисперсий использован метод максимального правдоподобия - максимизация выражения

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

где $\dot{\varepsilon}$ - вектор полных остатков $\varepsilon_{ij} = y_{ij} - f_1(x_{ij}; \dot{\Theta})$ (185 точек) содержал неизвестные термодинамические параметры, а дисперсионная матрица $\mathbf{D}(\dot{\varepsilon})$ - двенадцать

неизвестных компонентов дисперсии. Алгоритм поиска максимума (11) в рамках используемой модели ошибок описан в работе [25].

Выполнено несколько расчетов при разном числе неизвестных параметров. Рекомендованное решение (табл. 1 и 2) и расчетные характеристические точки системы (табл. 3) получены при девяти неизвестных - пяти энтальпиях реакций (1) и четырех параметрах взаимодействия расплава A_0, B_0, A_1, B_1 . Энтропии реакций (1) на основе известными закономерностей для твердофазных реакций [26] приравнены нулю. Выбор оптимального числа параметров и подробности статистической обработки будут описаны в отдельной публикации.

Обсуждение результатов. Ранее термодинамическое описание фазовой диаграммы Cu-Y проводилось в [27, 28]. Экспериментальные точки и результаты их обработки представлены на рис. 1 - 3. Полученные термодинамические свойства интерметаллических соединений и расплава представлены в табл. 1 и 2, характерные точки диаграммы фазовых состояний в табл. 3. Энергия Гиббса смешения жидких сплавов Cu-Y приведена на рис. 4.

Описания диаграммы состояний Cu-Y близки друг к другу (см. рис. 1), однако решение, предлагаемое в настоящей работе, лучше описывает экспериментальные данные для интегральной энтальпии смешения расплавов Cu-Y и температурной зависимости энтальпии (см. рис. 2 и 3). Энтальпия смешения расплава в [27, 28] сильно зависит от температуры (кривые при 1373 К и 1963 К на рис. 2 сильно отличаются друг от друга), в то время как экспериментальные данные [20], появившиеся после публикации [27, 28], не подтверждают этого.

Наибольшее расхождение между решением [27, 28] и предлагаемым нами проявляется в температурной зависимости энергии Гиббса смешения расплава Cu-Y (см. рис. 4). В [27, 28] энергия Гиббса смешения с уменьшением температуры возрастает по абсолютной величине и при температурах ниже 600 К расплав должен был бы стать стабильнее интерметаллических соединений. Наоборот, при увеличении температуры энергия Гиббса смешения расплава согласно [27, 28] уменьшается по абсолютной величине и при температурах около 3000 К должно произойти его

расслоение. Описание энергии Гиббса расплава, предлагаемое нами, несмотря на меньшее число варьируемых параметров дает более точное описание экспериментальных данных и допускает экстраполяцию в более широком температурном интервале.

После завершения описанных расчетов была опубликована работа [29], в которой содержатся экспериментальные активности меди и иттрия в жидких сплавах при 1623 К. Особо подчеркнем, что экспериментальные активности не использовались в нашей обработке и, таким образом, они могут служить в качестве независимой проверки для оцененной энергии Гиббса расплава. Согласие между рассчитанными согласно предлагаемой нами энергией Гиббса расплава и экспериментальными активностями вполне удовлетворительное, в то время как активности, рассчитанное по данным [27, 28] лежат несколько в стороне (см. рис. 5).

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. Рудный Е.Б. // Ж. Физ. Химии. 1995. Т. 69. С. 000
2. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. V. 2. P. 315.
3. Лундин С.Е. // В кн.: Редкоземельные металлы. Под ред. Спеддинг Ф., Даан А. М.: Металлургия. 1965. С. 254.
4. Элиот Р.П. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия. 1970.
5. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Наука. 1976.
6. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. Am. Soc. Metals. Ohio. 1986.
7. Daane A.H., Spedding F.H. // U.S. At. Energy. Comm. ISC-976. 1957. P. 20. (цит. по [2]).
8. Love B. // WADD Tech. Rept. 60-74. 1960. 226 p. (цит. по [2]).
9. Domagala R.F., Rausch J.J., Levinson D.W. // Trans. ASM. 1961. V. 53. P. 137. P. 899.

10. Haefling J., Daane A.H. // Неопубликованные результаты. Цитировано по [3].
11. Beaudry V.J. // Неопубликованные результаты. 1966. Цитировано по [2].
12. Федоров В.Н., Журба А.А. // Изв. Акад. Наук СССР. Металлы. 1975. N 1. С. 166.
13. Дуйсемалиев У.К., Кулманен Э.В. // Изв. Вузов. Цвет. Мет. 1988. N 3. С. 117.
14. Qi G., Itagaki K., Yazawa A., // Mater. Trans. JIM. 1989. V. 30. P. 273.
15. Yinghong Z., Can Q., Jungin L. // J. Less-Common Met. 1991. V. 175. P. 97.
16. Dexuan L., Lingmin Z., Yinghong. Z. // Z. Metallkunde. 1993. V. 84. P. 781.
17. Судацова В.С., Баталин Г.И., Калмыков А.В., Кузнецов Ф.Ф. // Изв. Вузов. Цвет. Мет. 1983. N 6. С. 107.
18. Судацова В.С., Баталин Г.И., Калмыков А.В., Старчевская И.Г. // Изв. Вузов. Цвет. Мет. 1985. N 6. С. 98.
19. Watanabe S., Kleppa O.J. // Metall. Trans. B. 1984. V. 15. P. 357.
20. Сидоров О.Ю., Валишев М.Г., Есин Ю.О. и др. // Изв. Акад. Наук СССР. Металлы. 1990. N 4. С. 188.
21. Сидоров О.Ю., Валишев М.Г., Ермаков А.Ф. и др. // ЖФХ. 1989. V 63. С. 1123.
22. Qiqin Y., Guankun L., Zejin L. // Acta Metall. Sin. (China). 1989. V. 25. P. B250.
23. Бадиленко Г.Ф., Осокин В.А., Кривасов А.К. // Проб. Спец. Электрометаллургии. 1989. N 1. С. 38.
24. Dinsdale A.T. // CALPHAD. 1991. V. 15. P. 317.
25. 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.
26. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси. Мецниереба. 1977. 264 с.
27. Itagaki K., Qi G., an Mey S., Spencer P.J. // Calphad. 1990. V. 14. P. 377.
28. an Mey S., Hack K., Itagaki K., Spencer P.J., Neuschutz D. // Calphad. 1990. V. 14. P. 175.
29. Ivanov M.I., Berezutski V.V. // J. Alloys and Compounds. 1994. V. 210. P. 165.

Таблица 1. Энтальпии и энтропии реакций (1)

	[27, 28]		[21]	данная работа	
	ΔH^0 Дж/моль	ΔS^0 Дж/К/моль	ΔH^0 Дж/моль	ΔH^0 Дж/моль	ΔS^0 Дж/К/моль
Cu_6Y	-9572	-1.2		-12610	0*
Cu_4Y	-14067	-2.5		-16560	0*
Cu_7Y_2	-14802	-2.7		-17280	0*
Cu_2Y	-17394	-3.2		-20100	0*
CuY	-18202	-3.6	-24000	-20180	0*

* - значение параметра фиксировалось при расчете

Таблица 2. Термодинамические свойства расплава Cu-Y (коэффициенты в уравнении 2*)

	A_0	A_1	A_2	B_0	B_1	B_2	C_0	C_1	C_2
[27, 28]-данная работа	-124183	116963	-80027	311.58	-432.28	518.94	-33.93	48.94	-63.80
	-82460	38480	0**	14.74	-6.607	0**	0**	0**	0**

* - A_i в Дж/моль, B_i и C_i в Дж/К/моль

** - значение параметра фиксировалось при расчете

Таблица 3. Нонвариантные равновесия в системе Cu-Y

равновесие	[2]		[27, 28]		данная работа	
	T/K	x_Y	T/K	x_Y	T/K	x_Y
Cu-L-Cu ₆ Y	11330.093		11440.107		11380.091	
Cu ₆ Y-L-Cu ₄ Y	1183	-	11780.137		11880.143	
Cu ₄ Y-L	1248	0.2	1243	0.2	1241	0.2
Cu ₄ Y-L-Cu ₇ Y ₂	1193	-	11640.275		11830.265	
Cu ₇ Y ₂ -L-Cu ₂ Y	11130.28		11400.287		11430.292	
Cu ₂ Y-L	12080.333		11750.333		11640.333	
Cu ₂ Y-L-CuY	11030.42		11170.396		11160.400	
CuY-L	1208	0.5	1215	0.5	1213	0.5
CuY-L-Y	10430.67		10530.652		10480.657	

Подписи к рисункам

Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний системы Cu-Y. Экспериментальные данные, использованные при расчетах: Δ - [7], + - [8], \circ - [9], \otimes - [10], \diamond - [11], \square - [12], \times - [13], ∇ - [14]. Полученные расчетные кривые: — — — - [27, 28], ————— - данная работа.

Рис. 2. Интегральные энтальпии смешения сплавов Cu-Y. Экспериментальные данные: \circ , \otimes - [17-18] при 1410 К, \bullet , \blacksquare , \square , Δ , ∇ , \blacklozenge , \diamond , +, - [19] при 1373 К, \times - [20] при 1963 К. Полученные расчетные кривые: — — — - при 1373 К [27, 28], — — — - при 1963 К [27, 28], ————— - данная работа (не зависит от температуры).

Рис. 3. Температурные зависимости энтальпии для восьми составов системы Cu-Y: 1 - $x_Y = 0.093$, 2 - $x_Y = 0.200$, 3 - $x_Y = 0.278$, 4 - $x_Y = 0.333$, 5 - $x_Y = 0.341$, 6 - $x_Y = 0.434$, 7 - $x_Y = 0.500$, 8 - $x_Y = 0.670$. Экспериментальные данные: \times - [14], \square - [19]. Полученные расчетные кривые: — — — - [27, 28], ————— - данная работа.

Рис. 4. Энергии Гиббса смешения жидких сплавов Cu-Y. а - данная работа, б - [27, 28]. — — — - 400 К, ————— - 1273 К, - 3000 К.

Рис. 5. Активности меди и иттрия в жидких сплавах при 1623 К. Экспериментальные данные: \circ , \bullet - [29]. Полученные расчетные кривые: — — — - [27, 28], ————— - данная работа.

