

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Романова А.Г.

Научный руководитель – доцент Краснова Е.В.

Сибирский федеральный университет

Образующиеся в результате реакции металлов с газами продукты взаимодействия разнообразно влияют на их механические и служебные свойства. Кислород и азот концентрируются в поверхностном слое изделия, образуя нитриды и оксиды, а в некоторых случаях твердые растворы внедрения. Водород обладает очень высокой диффузионной подвижностью в металлах. При теоретической оценке возможного проникновения водорода в металл при достаточно высоких температурах, свойственных термической обработке, необходимо обращаться к решениям более сложных диффузионных задач.

Исследование диаграмм состояния металлов с газами (особенно многокомпонентных) при разных давлениях требуют больших затрат в труде, времени, специальной аппаратуры и т.д. Поэтому особую актуальность приобретает возможность аналитического представления границ равновесия в системах металлов с газами, что позволит значительно сократить объем работы и получить линии (или поверхности) фазового равновесия в областях, где проведение экспериментов затруднено.

Целью настоящей работы является систематизация имеющихся экспериментальных данных по системам металл – газ, металл – легирующий элемент – газ для разработки расчетных методов определения линий (или поверхностей) фазового равновесия в этих системах.

Рассмотрим равновесие двух твердых растворов в двойной системе $i - j$ (i – металл, j – газ), например, α и β . Условием двухфазного равновесия при заданной температуре T_1 является равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах, то есть

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta; \mu_j^\alpha = \mu_j^\beta. \quad (1)$$

Химические потенциалы компонентов в твердых растворах систем металл-газ можно описать при помощи термодинамических моделей растворов внедрения (квазиидеальных, квазирегулярных, модели «блокировки» и др.).

После подстановки в равенства (1) выражений для химических потенциалов компонентов и простых преобразований получены системы уравнений, описывающие фазовые равновесия:

а) для модели квазиидеальных растворов (энергия взаимодействия равна нулю)

$$\ln \left(\frac{v_\alpha x_i^\alpha - x_j^\alpha}{v_\alpha x_i^\alpha} \right)^{v_\alpha} - \ln \left(\frac{v_\beta x_i^\beta - x_j^\beta}{v_\beta x_i^\beta} \right)^{v_\beta} = \frac{\mu_i^{\circ\beta} - \mu_i^{\circ\alpha}}{RT} \quad (2)$$

$$\ln \frac{x_j^\alpha}{v_\alpha x_i^\alpha - x_j^\alpha} - \ln \frac{x_j^\beta}{v_\beta x_i^\beta - x_j^\beta} = \frac{\psi_j^{\circ\beta} - \psi_j^{\circ\alpha}}{RT} \quad (3)$$

б) для модели квазирегулярных растворов (энергия взаимодействия величина постоянная)

$$\ln \left(\frac{v_\alpha x_i^\alpha - x_j^\alpha}{v_\alpha x_i^\alpha} \right)^{v_\alpha} - \ln \left(\frac{v_\beta x_i^\beta - x_j^\beta}{v_\beta x_i^\beta} \right)^{v_\beta} - \frac{Q_\alpha}{RT} \left(\frac{x_j^\beta}{x_i^\beta} \right) = \frac{\mu_i^{\circ\beta} - \mu_i^{\circ\alpha}}{RT}, \quad (4)$$

$$\ln \frac{x_j^\alpha}{v_\alpha x_i^\alpha - x_j^\alpha} - \ln \frac{x_j^\beta}{v_\beta x_i^\beta - x_j^\beta} + \frac{2Q_\alpha}{RT} \cdot \frac{x_j^\alpha}{v_\alpha x_i^\alpha} - \frac{2Q_\beta}{RT} \cdot \frac{x_j^\beta}{v_\beta x_i^\beta} = \frac{\psi_j^{\circ\beta} - \psi_j^{\circ\alpha}}{RT}, \quad (5)$$

где $x_i^\alpha, x_i^\beta, x_j^\alpha, x_j^\beta$ - концентрации компонентов (в атомных долях) на границах $\alpha / (\alpha+\beta)$ и $(\alpha+\beta) / \beta$ соответственно,

Q_α и Q_β - энергии взаимнообмена в α - и β -растворах соответственно;

в) для модели, учитывающей эффект «блокировки»

$$\ln \left(\frac{\lambda_\alpha x_i^\alpha - x_j^\alpha}{\lambda_\alpha x_i^\alpha} \right)^{v_\alpha} - \ln \left(\frac{\lambda_\beta x_i^\beta - x_j^\beta}{\lambda_\beta x_i^\beta} \right)^{v_\beta} = \frac{\mu_i^{0\beta} - \mu_i^{0\alpha}}{RT}, \quad (6)$$

$$\ln \frac{x_j^\alpha}{\lambda_\alpha x_i^\alpha - x_j^\alpha} - \ln \frac{x_i^\beta}{\lambda_\beta x_i^\beta - x_j^\beta} = \frac{\Psi_j^{0\beta} - \Psi_j^{0\alpha}}{RT}, \quad (7)$$

где $\lambda_\alpha = \frac{v_\alpha}{n_\alpha}$; $\lambda_\beta = \frac{v_\beta}{n_\beta}$ (v_α и v_β - теоретическое количество возможных позиций внедрения в расчете на один атом растворителя в α и β фазах соответственно; n_α и n_β - количество позиций внедрения, эффективно занимаемое одним атомом растворенного вещества α и β фазах соответственно).

Известно, что $\mu = \bar{H} - T\bar{S}$, где \bar{H} и $T\bar{S}$ - парциальные мольные энтальпия и энтропия. Поэтому

$$\mu_i^{0\beta} - \mu_i^{0\alpha} = (\bar{H}_i^{0\beta} - \bar{H}_i^{0\alpha}) - T(\bar{S}_i^{0\beta} - \bar{S}_i^{0\alpha}) = \Delta H_i^{\alpha-\beta} - T\Delta S_i^{\alpha-\beta} = \Delta G_i^{\alpha-\beta}$$

Следовательно, разность $\mu_i^{0\beta} - \mu_i^{0\alpha} = \Delta G_i^{\alpha-\beta}$ равна изменению энергии Гиббса при полиморфном превращении в чистом металле при температуре T . Величина $\Psi_j^{0\beta} - \Psi_j^{0\alpha} = \Delta G_{см}^{\alpha-\beta}$ представляет собой изменение энергии Гиббса растворенного вещества при переходе 1 моля газа из α - в β - фазу.

Нами произведен расчет функции $\ln \left(\frac{vx_i - x_j}{vx_i} \right)^v$ входящей в уравнения (2, 4 и 6), при $v = 1; 2; 3; 6; 1/2; 1/4; 1/5$ в интервале концентраций газа $x_j = 0,003 \dots 0,07$. Результаты вычислений приведены на рисунке 1.

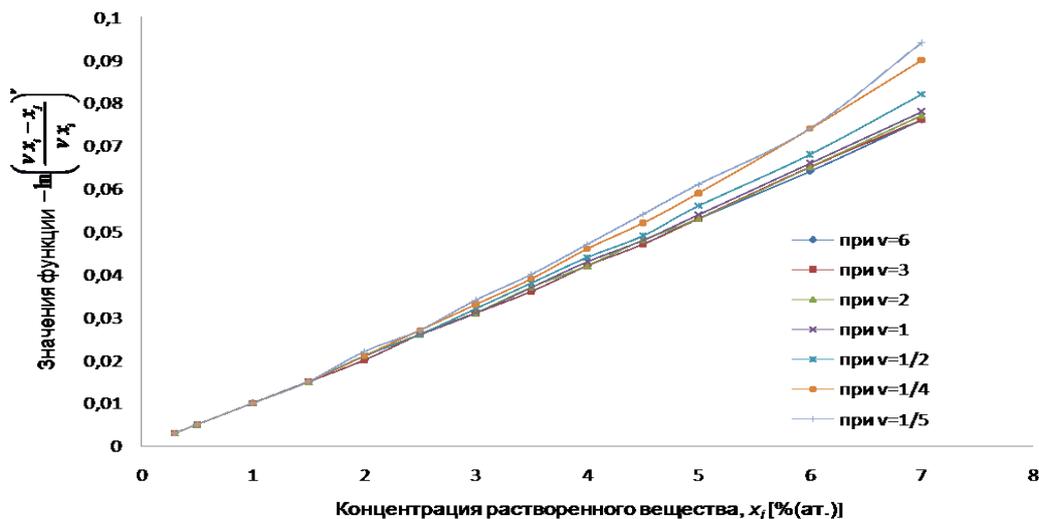


Рис. 1. Зависимость функции $\ln \left(\frac{vx_i - x_j}{vx_i} \right)^v$ от концентрации растворенного газа в металле при различных значениях параметра v

Видно, что функция $\ln \left(\frac{v x_i - x_j}{v x_i} \right)^v$ практически не зависит от параметра v в интервале концентраций растворенного вещества $x_j = 0,003 \dots 0,04$. Кроме того, при $x_j \leq 0,02$ значения функций $\ln \left(\frac{v x_i - x_j}{v x_i} \right)^v$ и $\ln x_i$ приблизительно равны. При $x_j = 0,03$ расхождение их значений составляет от 0,001 до 0,004 %, при $x_j = 0,04$ – от 0,002 до 0,007 %.

Отсюда следует, что при концентрациях газа в α - и β - фазах $x_j \leq 0,03$ (менее 3 ат. %) $\ln \left(\frac{v x_i - x_j}{v x_i} \right)^v \approx \ln x_i$. При этих условиях $x_i \gg x_j$ и можно принять $x_i \approx 1$. Если пренебречь изменением вибрационной энтропии растворенного вещества при переходе из α - в β - фазу, то $\Delta G_{см}^{\alpha-\beta} \approx \Delta H_{см}^{\alpha-\beta}$, где $\Delta H_{см}^{\alpha-\beta}$ - изменение энтальпии при переходе 1 моля газа из α - в β - раствор. Тогда выражения (2) и (3) можно записать в упрощенной форме:

$$\ln \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \frac{\Delta G_i^{\alpha-\beta}}{RT} \quad (8)$$

$$\ln \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} \cdot \frac{v_\beta}{v_\alpha} = \frac{\Delta H_{см}^{\alpha-\beta}}{RT} \quad (9)$$

Последняя система уравнений в предположении, что $v_\alpha = v_\beta$ полностью совпадает с системой уравнений, приводимой в работах Могутнова Б.М. и др. для описания равновесия в растворах замещения.

Отсюда следуют, что для расчета линий фазовых равновесий в двухкомпонентных системах при концентрациях газа $x_j \leq 0,03$ (менее 3 ат. %) можно пользоваться уравнениями (8) - (9), а при значениях $x_j > 0,03$ – выражениями (2) – (7).

Уравнения (2) – (8) описывают двухфазное равновесие применительно к твердым растворам в системе металл-газ. Однако они имеют более общий характер. Аналогичные уравнения составлены для равновесия жидкой и твердой фаз, если считать, что при температурах, близких к температуре плавления, жидкие растворы газов в металлах построены по типу растворов внедрения. Тогда правые части уравнений (2), (4), (6) и (8) соответствуют изменению энергии Гиббса при переходе чистого металла из твердого состояния в жидкое ($\Delta G_i^{T-Ж}$), а уравнений (3), (5), (7) и (9) – изменение энергии Гиббса растворенного вещества при переходе 1 моля газа из твердой фазы в жидкую ($\Delta G_{см}^{T-Ж}$).

В приближении квазиидеальных растворов не учитывают взаимодействие между атомами растворенного вещества, энергия взаимообмена $Q = 0$. Кривые двухфазного равновесия в системе металл-газ описываются уравнениями (2) – (3). Видно, что в этом случае положение границ двухфазного равновесия зависит только от величины $\Delta G_i^{\alpha-\beta}$, $\Delta G_i^{T-Ж}$ и $\Delta G_{см}^{\alpha-\beta}$. Экспериментальные данные $\Delta G_{см}^{\alpha-\beta}$ для многих растворов не определены. Вычисления можно упростить следующим образом.

В настоящее время известны экспериментальные данные по растворимости газа во многих металлах в зависимости от состава и давления, выраженные при помощи уравнения Бореллиуса (работы Колачева Б.А., Габидулина Р.М., Красновой Е.В.):

$$\ln \cdot x_j^{\alpha(\beta)} = \frac{A^{\alpha(\beta)}}{T} + B^{\alpha(\beta)} + \frac{1}{2} \ln \cdot p_{z_2}; \quad (10)$$

где A и B – константы для рассматриваемого раствора.

В условиях равновесия двух фаз при температуре T давление газа над обоими растворами приблизительно одинаково и из выражений (10) можно получить

$$\ln \cdot \frac{x_j^\alpha}{x_j^\beta} = \frac{A^\alpha - A^\beta}{T} + (B^\alpha - B^\beta). \quad (11)$$

Уравнение (11) можно использовать для расчета границ двухфазного равновесия вместо уравнения (3). Следует помнить, что для квазиидеального приближения необхо-

димом рассматривать зависимость не $\ln x_j$, а $\ln \frac{x_j}{v x_i - x_j}$. Уравнение (11) можно принять лишь при малых концентрациях газа в металле.

Для примера приведем результаты расчетов равновесия жидкой и твердой фаз в системе никель-водород в приближении термодинамической модели квазиидеальных растворов внедрения. После подстановки значений термодинамических величин в уравнения (2) и (11) получена система уравнений:

$$\ln \left(\frac{x_i^\alpha - x_j^\alpha}{x_i^\alpha} \right) - \ln \left(\frac{x_i^K - x_j^K}{x_i^K} \right) - \frac{17623.06 - 10.21T}{8.31T} = 0;$$

$$\ln \cdot \frac{x_j^\alpha}{x_j^K} + 3.42 - \frac{306}{T} = 0.$$

С помощью автоматизированной системы MathCad был рассчитан и построен фрагмент диаграммы состояния никель-водород (рисунок 2).

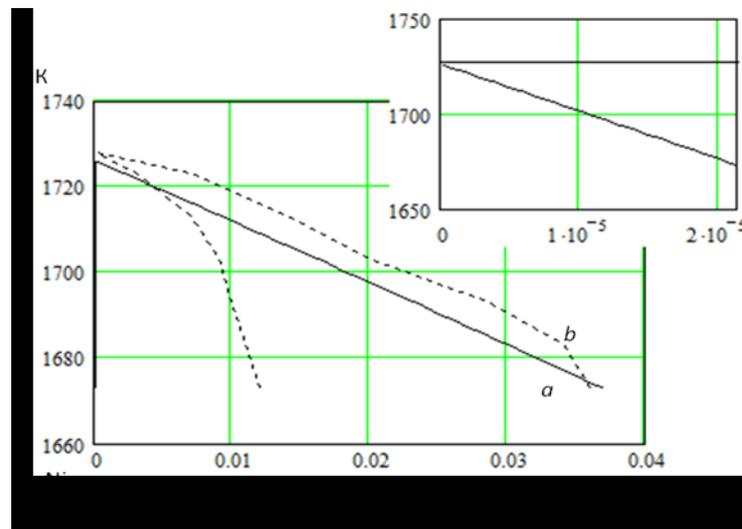


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояния системы никель-водород:
a) расчетные значения; *b)* экспериментальные значения

Вычисления производили до температуры плавления чистого никеля (1728 К). На расчетной диаграмме имеем очень маленькие значения растворимости водорода в твердой фазе никеля. Видно, что для описания фазовых равновесий в системе никель-водород необходимо использовать более сложные термодинамические модели растворов такие как модель квазирегулярных растворов и модель «блокировки».

По приведенной методике были рассчитаны границы фазовых равновесий в ряде систем металл-газ с использованием различных приближений.