УДК 669.018:546.748

АНАЛІЗ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ І МАГНІЮ

Псарьов В.І., Мальцева Т.А., Тімочко-Касьян І.І.

На цей час не створено загальної теорії, яка б дозволяла орієнтуватися у властивостях концентрованих розчинів з можливістю встановлення кількісної згоди теоретичних розрахунків розчинності з даними досліду. Основна увага цього напрямку (див., наприклад, [1-3]) приділяється розвитку термодинамічних уявлень. Можливий альтернативний шлях розвитку теорії насичених розчинів, що безпосередньо враховує міжмолекулярну взаємодію через величину вільної поверхневої енергії на міжфазовій межі розчин – розчинна фаза. Як термодинамічний параметр величина міжфазового поверхневого натягу має зв'язок з іншими об'ємними термодинамічними характеристиками і, насамперед, з адсорбцією компонентів.

Міжфазова межа характеризується не тільки зміною фізичних властивостей, але й рядом хімічних ефектів в приповерхневому шарі розчинної речовини [4]. Хоча в науковій літературі цей напрямок не знайшов достатнього розвитку, спробуємо його реалізувати при розв'язуванні задачі про температурну зміну концентрації двокомпонентних насичених розчинів.

Розглянемо тверді розчини на основі алюмінію та магнію, беручи до уваги практичне значення і широке використання останніх в авіації і ракетобудуванні.

Раніше [5-7] була встановлена можливість опису квазірівноважних ліній розчинності твердих фаз подвійних систем за допомогою формули

$$\left(\ln\frac{x}{x_e}\right)\frac{T}{\sigma V}=\left(\ln\frac{x'}{x_e}\right)\frac{T'}{\sigma' V'}=-\alpha, \tag{1}$$

де – і x' - рівноважні концентрації при температурах T і T' відповідно; σ та σ', V та V' – відповідно до значення питомої вільної поверхневої енергії та молекулярних об'ємів розчинної фази на міжфазовій межі при T і T'; α – постійна величина (знак "мінус" позначає, що $x<x_e<1$).

Отже, при $x=x_e$ та $T=T_e$ величина $\sigma=0$ (розмиття поверхні міжфазового натягу), що повинно викликати розпливання речовини розчинної фази в матричній фазі – розчиннику. В цьому випадку, в евтектичних сплавах з концентрацією $x>x_e$ при $T=T_e$ додатково буде проходити процес розчинення β – фази в утвореній рідині, а з підвищенням температури сформується нова міжфазна межа: α – фаза – розплав.

Для окремих систем накладання процесів розпливання і розчинення виділень β - фази при утворюванні рідкої евтектичної суміші не повинно призводити до повного змішування атомів компонентів: зменшення міжфазної поверхневої енергії стабілізує колоїдну систему. В цьому випадку евтектичні розчини повинні характеризуватись мікрогетерогенністю структурного стану (див. також [8]). Далі, щільне і безперервне зчленування фаз зростаючої евтектичної колонії можливе тільки при малому значенні міжфазної поверхневої енергії.

Деякі експериментальні дані також вказують на те, що при $T=T_e$ величина $\sigma=0$. Наприклад, для лінії цементітно-аустенітної рівноваги залізовуглецевих сплавів [5] $\sigma=99.6-0.07T$, тобто $\sigma=0$ при $T_e=1423K$, і евтектична температура в цій системі сплавів $T_e=1420K$ [9]. Для цієї ж міжфазної межі ванадієвої сталі [10] величина $\sigma=99.6-0.14T$ і $\sigma=0$ при $T_e=1464K$. Залежність $\sigma=181-0{,}2865T+1{,}06\cdot10^{-4}T^2$ призначена для опису експериментальних значень питомої поверхневої енергії на межі ферит-цементит кобальтової сталі [11]. З неї випливає, що $\sigma=0$ при $T_e=1006K$, а температура евтектоїдного перетворення $Fe-C$ сплавів [9] $T_e=996K$. У чималій кількості експериментальних робіт [3, 10, 11] використовується температурна залежність

$$\sigma=\sigma_0+aT+bT^2 \tag{2}$$

де σ і σ_0 – питомі вільні поверхневі енергії при T і $T_0=0K$; a і b – постійні, які не залежать від температури, але для різних міжфазних меж можуть мати як позитивні, так і негативні значення.

При постійних a і b в співвідношенні (2) температурний коефіцієнт поверхневої енергії $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{\mu} = a + bT\frac{g_s}{T}$, де g_s – теплота утворення одиниці міжфазної поверхні. При $T = 0K$; величина $g_s = 0$, тобто фази, що стикаються, не повинні взаємодіяти між собою. Така ситуація, напевно, можлива і при $T > 0K$;. З підвищенням температури взаємодія фаз на міжфазній межі повинна підсилюватися, а величина g_s – збільшуватися. В свою чергу $b = \frac{\Delta C_v}{T}$, де ΔC_v – поверхневе ущільнення теплоємності при постійному об'ємі, віднесене до одиниці площі міжфазної поверхні. Величина ΔC_v, для міжфазних меж рідких і твердих розчинів повинна суттєво залежати від температури, тобто – розчинності в системах розчинів.

Залежністю виду (2) користувався Д. І. Мендєлєєв в своїх працях, вивчаючи зміну з температурою величини, яка в той час носила назву "коэфициента сцепления" [12]. Це дозволило йому в 1860 р., тобто за 9 років до появи роботи Ендрюса (Andrews T.), відкрити критичну або "абсолютну" температуру кипіння рідини.

Стабільна рівновага, яка існує при даних температурі і тиску між насиченим розчином і надлишковою розчинною фазою, визначає розчинність останньої. Чисельне значення її коефіцієнта теплового розширення β на міжфазній межі повинно бути в декілька разів більшим, ніж в об'ємі: за рахунок поверхневого ущільнення теплоємності і збільшення коефіцієнта коефіцієнт стиску речовини. Це витікає із формули Грюнайзена (Grűneisen E.) (див. [13], ст. 182)

$$\beta = \frac{1}{3}kC_v V^{-1}\cdot\gamma, \tag{3}$$

де k – коефіцієнт стиску; γ – постійна Грюнайзена; C_v – теплоємність речовини розчинної фази на міжфазній межі; V –молярний об'єм речовини тієї ж фази в приграничній області. Іншими словами, на міжфазній межі повинен існувати найбільш сильний прояв ангармонізму коливань атомів, який здатний істотно змінити чисельне значення величини β_0 в об'ємі.

В співвідношення (1) входить молярний об'єм речовини розчинної фази на контакті з розчином. Його залежність від температури будемо описувати лінійною функцією [7]

$$V = V_e - \beta V_0(T_c - T), \tag{4}$$

де V, V_e і V_0 – молярні об'єми при температурах T, T_c і $T = 0K$, відповідно; β – термічний коефіцієнт об'ємного розширення речовини розчинної фази в приграничному шарі.

Підставимо співвідношення (2) і (4) в формулу (1) та перетворимо його до виду (див. також [7])

$$y = \left(\ln\frac{x}{x_e}\right)\left(\frac{T_e}{T} - 1\right)^{-1} = A + B + CT^2, \tag{5}$$

де $A = -\alpha V_0(a + bT_e)$; $B = \alpha V_0[b - \beta(a + bT_e)]$; $C = \alpha\beta bV_0$

Коефіцієнти A, B і C виражені через величини, які важко визначити. Останні можна виключити і одержати формули для визначення величини β (див. також [14]). Якщо $B^2 - 4AC > 0$, то справедлива формула

$$\beta = (2A)^{-1}\left[B - \left(B^2 - 4AC\right)^{\frac{1}{2}}\right] \tag{6}$$

За інших умов

$$\beta = (2A)^{-1}\left[B^2 - \left(B^2 - 4AC\right)^{\frac{1}{2}} - B\right] \tag{6^1}$$

В залежності від знаків a і b у формулі (2) коефіцієнти A, B і C можуть приймати значення як позитивні, так і негативні. При $B = C = 0$ слідує формула Шредера. Отже, співвідношення (5) повинно описувати не один, а декілька типів кривих температурної зміни розчинності. Цей висновок потребує експериментального підтвердження. Розглянемо це питання на прикладі системи твердих розчинів на базі алюмінію і магнію.

Чисельні значення A, B і C одержимо методом вирівнювання експериментальних даних [7]. У випадку розчину магнію в алюмінії для кожної температури розрахуємо величину $y = \left(\ln\frac{x}{18.9}\right)\left(\frac{723}{T}\right)^{-1}$, де x – експериментальне значення розчинності β-фази (Al_3Mg_3) в алюмінії при температурі T (таблиця 1).

За допомогою формули

$$z = \frac{y - y_1}{T - T_1} = B + CT_1 + CT, \tag{7}$$

де T_1 – нижня межа температурного інтервалу на лінії розчинності β-фази, можна визначити чисельні значення B і C, а потім і коефіцієнта A, за допомогою графіка $z = f(T)$ лінійної залежності (7). Таким способом було одержано співвідношення

$$y\left(\ln\frac{x}{18,9}\right)\left(1 - \frac{723}{T}\right)^{-1} = 5.223 - 2.96\cdot10^{-2}T + 2.5\cdot10^{-5}T^2, \tag{8}$$

і потім розраховано значення розчинності магнію в алюмінії (x_p) при температурах від $T = 373$ до $T_e = 723K$; за формулою (6) – чисельне значення β (таблиця 1).

Таблиця 1 – експериментальні x [9] і розрахункові x_p за допомогою (5) значення розчинності магнію в алюмінії ($\left(x_e = 18,9 a_T.\%Mg; T_e = 723K\right)$

Міжфазна межа: α-фаза $(Al) - \beta$–фаза (Al_3Mg_3)					Міжфазна межа: α–фаза (Al) – розплав		
T, K	$x, a_T.\%Mg$	$-\ln x/x_e$	$-y$	$x_p, a_T.\%Mg$	T, K	$x, a_T.\%$	$x_p, a_T.\%$
373	2,1	2,197	2,34	2,10	723	18,9	18,90
423	2,6	1,984	2,76	2,55	773	13,0	13,30
473	3,4	1,715	3,25	3,50	798	10,8	10,85
523	4,9	1,350	3,53	5,11	823	7,7	8,27
573	7,4	0,938	3,58	7,50	873	3,5	3,45
623	10,9	0,550	3,43	10,75	923	0,8	0,78
673	14,7	0,251	3,38	14,71	933	0	0,53
723	18,9	0	-	18,90	-	-	-
$\beta = 7.45\cdot10^{-4}K^{-1}$					$\beta = 5.44\cdot10^{-4}K^{-1}$		

Дані для розчинності магнію в алюмінії в температурному інтервалі від 723 до 933К (температура плавлення алюмінія) одержані за допомогою формули

$$y\left(\ln\frac{x}{18,9}\right)\left(1 - \frac{723}{T}\right)^{-1} = -202.44 + 0.52T - 3.43\cdot10^{-4}T^2, \tag{9}$$

а чисельне значення коефіцієнта термічного розширення α-фази $\beta = 5,44\cdot10^{-4}K^{-1}$ розраховувалось за формулою (6'). Середнє значення коефіцієнта об'ємного розширення алюміній-магнієвих сплавів в інтервалі температур $293 - 773K$ $\beta_0 = 8,7\cdot10^{-5}K^{-1}$ див. [16], стр. 305). Отже, на контакті із своїм розплавом коефіцієнт термічного розширення α-твердого розчину на основі алюмінію $\beta = 6,25$ β_0.

Чисельна формула (8) дозволяє розраховувати розчинність магнію в алюмінії в субкритичному інтервалі температур. Вище температури $T_e = 723K$ розчинність магнію досягає максимуму в точці $T' = 850K$ та $x = 25,0$ $a_T.\%Mg$, а потім при $T \to \infty$ концентрація $x \to 0$. Ця обставина вказує на можливість неоднорідної будови розплавів вище лінії ліквідуса, що повинно призвести, при їх швидкому

охолодженні, до утворення різноманітних за ступенем перенасиченості твердих розчинів на основі алюмінію. Для температур нижче $T_1 = 373K$; спостерігається відхід розчинності магнію від нульових значень концентрації по мірі наближення до $T = 0K$. Це вказує на необхідність додаткової інформації в інтервалі температур $0 - T_1 K$, можливість переходу в іншу двофазну область або ж – до нової міжфазної межі. Зокрема, при старінні алюмініємагнієвих сплавів із α-розчину випадає β' - фаза, яка нестійка і при 280°C з великою швидкістю перетворюється β-фазу (див. [16], стр 287).

Аналогічна температурна залежність розчинності магнію в алюмінії одержана і для інших алюмініємагнієвих сплавів (експериментальні дані приведені в [9, 16]).

Як видно із даних таблиці 2 (сплави 2-7), при зміні x_e і $T_e = 723K$, відбувається зміна чисельних значень коефіцієнтів A, B і C, але зберігаються їх знаки. Величина коефіцієнта термічного розширення розчинної фази на міжфазній межі $\beta = (7{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-4} K^{-1}$ практично однакова для всіх сплавів. Ці факти вказують на слабку зміну структурного стану міжфазної межі α-фаза – Al_3Mg_2 в сплавах з декілька відмінними складами.

Як і магнієвий, розчини інших елементів: Ag, Zn, Ge, Si, Mn, Cr в алюмінії, а також Al, Ce, Pb в магнії (таблиця 3) характеризуються чисельними формулами з коефіцієнтами $A > 0, B < 0, C > 0$. Для них особливості взаємодії атомів розчинної речовини і розчинника повинні зберігатися практично подібними. Аналогічним повинен бути і характер зміни розчинності з температурою.

Таблиця 2 – Чисельні значення x_e, T_e, A, B і C температурної залежності (5) для систем розчинів на основі алюмінія і коефіцієнта термічного розширення β речовини розчинної фази на міжфазній межі.

Ел-т	β-фаза	x_e, ат.%	T_e, K	A	$B \cdot 10^{-2}, K^{-1}$	$C \cdot 10^{-5}, K^{-2}$	$\beta \cdot 10^{-4}, K^{-1}$
Li	*AlLi*	22.0	874	-8.85	3.172	-3.75	9.40
Mg	Al_3Mg_2	18.9	723	5.22	-2.96	2.50	7.45
Mg	Al_3Mg_2	16.35	723	2.41	-17.37	1.36	7.13
Mg	Al_3Mg_2	16.25	723	3.84	-18.72	1.12	6.41
Mg	Al_3Mg_2	16.70	723	3.93	-2.34	1.85	6.92
Mg	Al_3Mg_2	17.40	723	6.04	-3.309	8.83	7.53
Mg	Al_3Mg_2	15.0	723	6.32	-2.935	2.29	6.75
Cu	Al_2Cu	2.50	821	0.90	-2.81	2.70	8.53
Cu	Al_2Cu	2.87	821	-7.36	2.76	-3.20	9.30
Ag	$\beta - Ag$	23.8	839	36.59	-11.95	7.606	25.73
Zn	$\beta - Zn$	16.0	548	3.02	-2.55	1.25	5.2
Ge	$\beta - Zn$	2.8	697	24.78	-9.96	7.52	6.4
Si	$\beta - Si$	1.59	850	6.68	-3.267	1.90	6.7
Cr	Al_7Cr	0.375	934	-8.56	0.82	0.70	5.5
Mn	Al_4Mn	0.76	931	34.67	-9.96	5.77	4.9
Fe	Al_3Fe	0.011	873	-7.60	-0.44	1.47	1.13
Zr	Al_3Zr	0.083	933.5	68.89	-18.04	0.104	4.9

Тверді розчини на основі алюмінію з Li і Cr, а також на основі у магнію з Ag, Bi, Nd, Zn, Sn, Zr описуються чисельними формулами з коефіцієнтами $A < 0, B > 0, C < 0$. В цьому випадку розчинність в

залежності від температури змінюється за законом: при $T \to 0K$ і $x \to 0$, а в субкритичній області відбувається монотонне збільшення концентрації з підвищенням температури.

Температурні залежності розчинності заліза в алюмінії і галію в магнії містять коефіцієнти: $A<0, B<0, C>0$. В цьому випадку концентрація $x \to 0$ при $T \to 0K$, а вище T_e залежність $T = f(x)$ досягає максимуму і потім із збільшенням відбувається зниження температури.

Для розчинів міді в алюмінії і галію в магнії одержані суперечливі залежності розчинності від температури, що слід віднести за рахунок похибки експериментальних вимірювань. Ці дані потребують уточнення.

Результати проведеного аналізу показують, що форма кривих температурної зміни розчинності, при її опису за допомогою співвідношення (5), суттєво визначається не тільки чисельними значеннями коефіцієнтів A, B і C, але й їх знаками. Це означає, що між ними і характеристиками міжфазної межі – коефіцієнтами a і b У формулі (2) існує певний кореляційний зв'язок. Останній може бути встановлений тільки з урахуванням відмінностей в особливостях міжатомної взаємодії при формуванні рідких і твердих розчинів.

Таблиця 3. Чисельні значення x_e, T_e, A, B і C температурної залежності (5) для систем розчинів на основі магнію і коефіцієнта термічного розширення β i речовини розчинної фази на міжфазній межі.

Ел-т	β-фаза	$x_{e,}a_{T.}\%$	T_e, K	A	$B\cdot10^{-2}, K^{-1}$	$C\cdot10^{-5}, K^{-2}$	$\beta\cdot10^{-4}, K^{-1}$
Al	Al_2Mg_3	11.6	710	2.61	-1.97	1.67	9.7
Ag	Mg_3Ag	4.0	744	-19.53	2.54	-3.0	8.7
Ag	Mg_3Ag	3.7	744	-19.84	4.45	-4.0	6.87
Bi	Mg_3Bi_2	1.12	824	-27.9	8.34	-8.0	7.64
Ga	Mg_3Ga_2	3.14	696	-1.985	-0.873	0.50	5.1
Ga	Mg_3Ga_2	3.14	695	-6.609	0.219	0.136	15.5
Ce	Mg_3Ce	0.13	863	9.3	-3.24	1.11	3.8
Nd	Mg_9Nd	0.55	813	-20.75	6.34	-6.45	8.05
Zn	$MgZn_2$	3.3	613	-32.79	15.57	-20.5	10.73
Sn	Mg_2Sn	3.45	834	-21.96	6.50	-6.0	7.36
Pb	Mg_2Pb	7.75	739	2.73	-3.50	4.0	12.7
Zr	$\beta - Zr$	0.99	927	-18.28	5.78	-5.83	8.0

Отримані результати можуть бути використані в довідниковій науковій літературі і практиці синтезу сплавів на основі алюмінію і магнію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов – М.:Гостехтеориздат, 1956.– 507 с.
2. Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Жидкие полупроводники. – М.: Наука, 1957. – 243 с.
3. Семенченко В.К.Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.:Гостехтеориздат, 1957. – 491 с.
4. Прохоров В.А., Русанов А. Й., Осесимметричные мениски й методы определения равновесного поверхностного натяжения жидкостей /Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник – М.: Химия, 1988. – С. 180-220.
5. Псарев В.И. О связи между параметрами коагуляции карбидов и растворимостью углерода в аустените $Fe-C$ // Физика металлов и металловедение. – 1961. – Т.10. – Вып. 6. – С. 925-936.
6. Псарев В.И. О растворимости углерода в феррите // Физика металлов и металловедение. 1961. – Т.11. – Вып. 6. – С. 944-945

7. Псарев В.И. О растворимости твердых фаз в системах звтектического типа // Изв. вузов. Физика. – 198. – № 10. – С. 40-45.
8. Таран Ю.Н., Мазур В. И. Структура звтектических сплавов. – М.:Металлургия, 1978. – 310 с.
9. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – Т.1, Т.2. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1488с.
10. Венгренович Р.Д., Маковичук Ю.И., Псарев В.И. Определение величины поверхностного натяжения на границе твердых фаз // Изв. вузов. Физика. – 1972. – №4. – С. 114-120.
11. Псарев В.И., Салли И.В. Коалесценция мелкодисперсных частиц и определение поверхностного натяжения на границе твердых фаз // Физика металлов и металловедение. – 1957. – Т.5. – Вып.2. – С. 268-278.
12. Менделеев Д.И. Сочинения. – М.: АН СССР – 1947 – Т.5. – С.13-15.
13. Киггель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Физматгиз, 1963. – 696 с.
14. Псарев В.И. Кинетические закономерности укрупнения и растворения микрочастиц в дисперсных системах // Термодинамика необратимых процессов. Сб. научных трудов. – М.: Наука, 1992. – С. 169-177.
15. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1973. – 759 с.
16. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Физматгиз, 1959. – Т.1. – 755 с.