

Пример решения задачи расчета фазовой диаграммы двухкомпонентной системы

Задача 1.

Рассчитайте и сравните с экспериментом изобарное ($p = 1$ бар, $T = 600 - 4000$ К) сечение фазовой диаграммы системы Cr – W. Известны энергии Гиббса плавления компонентов (Дж моль⁻¹)

$$\Delta_m G^\circ (\text{Cr, bss} \rightarrow \text{l}) = 24339.955 - 11.420225 \cdot T + 2.37615 \cdot 10^{-24} \cdot T^7$$

$$\Delta_m G^\circ (\text{W, bss} \rightarrow \text{l}) = 52160.584 - 14.10999 \cdot T + 2.713468 \cdot 10^{-24} \cdot T^7$$

и результаты экспериментального определения термодинамических свойств, приведенные в таблицах 1,2.

Таблица 1.

Избыточные энергии Гиббса жидких растворов $G^{\text{ex}}(\text{l})$ (Дж моль⁻¹)

T, K	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
3400	2196	3616	4368	4560	4300	3696	2856
3000	1836	2976	3528	3600	3300	–	–
2600	1476	2336	2688	–	–	–	–

Таблица 2.

Относительный химический потенциал вольфрама в твердых bss-растворах при 2000 К (Дж моль⁻¹)

$x(\text{W})$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
$\Delta\mu_{\text{W}}(\text{bss})$	-13390	-6760	-4450	-3600	-3315	-3155	-2880

Точность определения значений парциальных энергий Гиббса не выше 1 % от абсолютного значения функции, интегральных – около 2%.

Решение:

Для расчета фазовой диаграммы воспользуемся программой PhDi. Для этого необходимо в аналитическом виде записать энергии Гиббса твердой фазы и расплава. Так как термодинамические свойства твердых растворов известны при одной температуре, то из опытных данных можно восстановить только концентрационную зависимость избыточных функций. Избыточная энергия Гиббса жидкой фазы, как видно из таблицы 1, зависит от температуры и состава, поэтому можно будет восстановить вид зависимости $G(T,x)$. Для нахождения параметров взаимодействия g_i компонентов жидкой фазы воспользуемся выражением

$$G^{\text{ex}}(\text{l}) = (1 - x) \cdot x \cdot (a_{00} + a_{01} T) + (a_{10} + a_{11} T) \cdot x + (a_{20} + a_{21} T) \cdot x^2 + \dots$$

Составляем вспомогательную таблицу

расплав

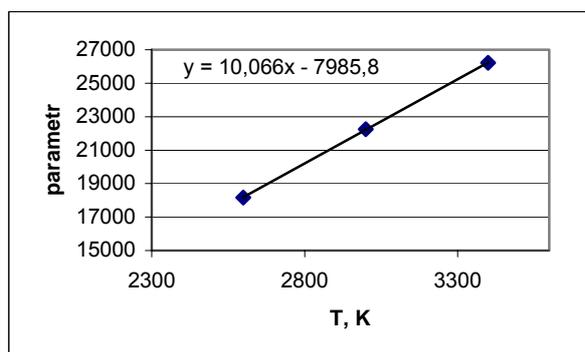
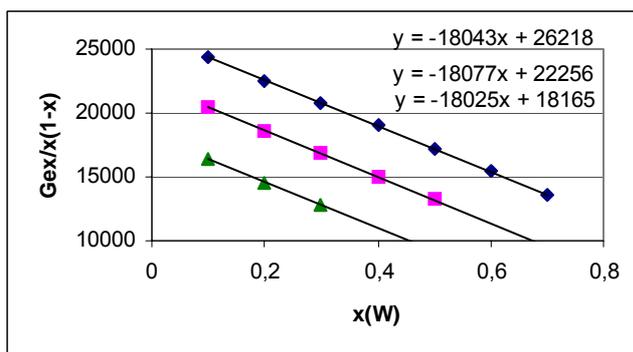
T, K	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
3400							
$G^{ex}(l)$	2200	3610	4370	4560	4300	3700	2850
$G^{ex}(l)/x(1-x)$	24444	22562	20810	19000	17200	15417	13571
3000							
$G^{ex}(l)$	1842	2980	3530	3610	3305	–	–
$G^{ex}(l)/x(1-x)$	20467	18625	16810	15042	13220		
2600							
$G^{ex}(l)$	1473	2328	2680	–	–	–	–
$G^{ex}(l)/x(1-x)$	16367	14550	12762				

Строим графики зависимостей $G^{ex}(l)/x(1-x) = f(x)$ при различных значениях T . Как видно из графиков, эти зависимости линейны, в пределах погрешностей член при x не изменяется в зависимости от T , а свободный член зависит от температуры:

$$T = 3400 \text{ K}, G^{ex}(l)/x(1-x) = -(18043 \pm 54) \cdot x + (26218 \pm 24)$$

$$T = 3000 \text{ K}, G^{ex}(l)/x(1-x) = -(18077 \pm 68) \cdot x + (22256 \pm 23)$$

$$T = 2600 \text{ K}, G^{ex}(l)/x(1-x) = -(18025 \pm 83) \cdot x + (18165 \pm 16).$$



Таким образом, получаем следующую температурно-концентрационную зависимость избыточной энергии Гиббса расплава:

$$G^{ex}(l) = x(1-x) \cdot ((-7985.8 + 10.066 \cdot T) - 18048.3 \cdot x).$$

Для твердого раствора экспериментально измерены значения относительного химического потенциала второго компонента (W). Если воспользоваться рядом Маргулеса для описания избыточной энергии Гиббса твердого раствора

$$G^{ex}(bss) = (1-x) \cdot x \cdot (a_{00} + a_{10} \cdot x + \dots),$$

то выражение для $\Delta\mu_w(bss)$ запишется в виде:

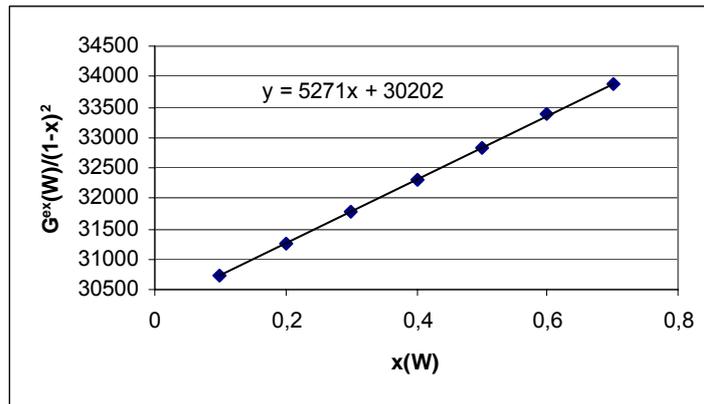
$$\Delta\mu_w(x, T) = G + (1-x) \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{p, T} = RT \ln x + (1-x)^2 (a_{00} + 2a_{10}x + \dots).$$

Составляем вспомогательную таблицу

твёрдый раствор

$x(W)$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
$\Delta\mu_W(bss)$	-13390	-6760	-4450	-3600	-3315	-3155	-2880
$\Delta\mu_W^{ex}(bss)$	24900	20000	15570	11630	8210	5340	3050
$\frac{\Delta\mu_W^{ex}(bss)}{(1-x)^2}$	30741	31250	31776	32306	32840	33375	33889

Строим график в координатах $\frac{\Delta\mu_W^{ex}(bss)}{(1-x)^2} = f(x)$:



Как видно из графика, мы получили линейную зависимость, поэтому можно записать

$$\Delta\mu_W^{ex}(bss) = (1-x)^2 \cdot (30202 + 5271 \cdot x)$$

или с учетом взаимосвязи G^{ex} и $\Delta\mu_W^{ex}(bss)$

$$\mathbf{G^{ex}(bss) = (1-x) \cdot x \cdot (30202 + 2635.5 \cdot x)}.$$

Следующий шаг в расчетах – выбор уровня отсчета свойств. Если принять за уровень отсчета свойств растворов гетерогенную смесь твердых компонентов с bss-структурой, то энергия Гиббса твердых растворов запишется в виде

$$G(bss) - (1-x)\mu_{Cr}^{o,bss} - x\mu_W^{o,bss} = RT\{(1-x) \cdot \ln(1-x) + x \cdot \ln x\} + x \cdot (1-x) \cdot (30202 + 2635.5 \cdot x).$$

Для расплава необходимо учесть параметры стабильности компонентов. Образование расплава из твердых компонентов можно представить как последовательность двух процессов: плавления компонентов Cr и W

$$\Delta_m G^\circ (Cr, bss \rightarrow l) = 24339.955 - 11.420225 \cdot T + 2.37615 \cdot 10^{-24} \cdot T^7,$$

$$\Delta_m G^\circ (W, bss \rightarrow l) = 52160.584 - 14.10999 \cdot T + 2.713468 \cdot 10^{-24} \cdot T^7,$$

смешение взятых в соответствующих количествах расплавленных Cr и W

$$\Delta_{mix} G(l) = RT\{(1-x) \cdot \ln(1-x) + x \cdot \ln x\}.$$

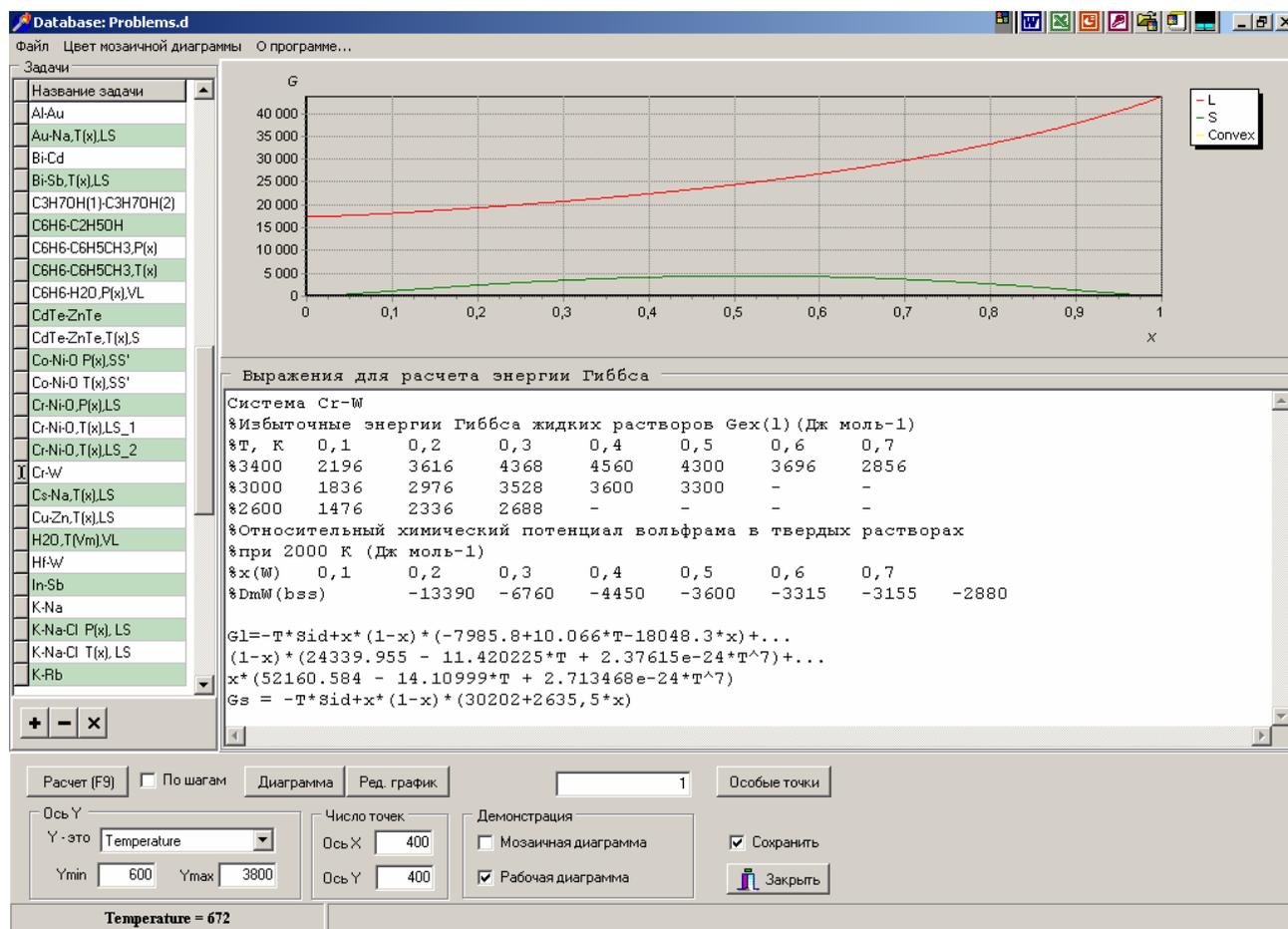
Суммирование энергий Гиббса на каждой стадии и избыточной энергии Гиббса приводит к выражению:

$$G(l) - (1-x)\mu_{Cr}^{o,bss} - x\mu_W^{o,bss} = (1-x) \cdot (24339.955 - 11.420225 \cdot T + 2.37615 \cdot 10^{-24} \cdot T^7) +$$

$$+ x \cdot (52160.584 - 14.10999 \cdot T + 2.713468 \cdot 10^{-24} \cdot T^7) +$$

$$+ RT\{(1-x) \cdot \ln(1-x) + x \cdot \ln x\} + x \cdot (1-x) \cdot (-7985.8 + 10.066 \cdot T - 18048.3 \cdot x).$$

После того, как получены аналитические выражения, описывающие энергии Гиббса всех фаз системы, можно приступить к расчету фазовой диаграммы. Для этого активируем окно «Название задачи» программы PhDi, нажимая кнопку «+». Далее вводим в окно «Выражения для расчета энергии Гиббса» соответствующие функции для всех фаз¹. При этом выражения можно упростить, так как в программе произведение $RT\{(1-x) \cdot \ln(1-x) + x \cdot \ln x\}$ обозначено как $-T \cdot Sid$.



Выбираем координаты, в которых строится график (Y – это температура), интервал температур (600÷3800 K), давление (1), устанавливаем число точек (400 по оси X и столько же - по оси Y) и кнопкой F9 запускаем программу. Рассчитанная диаграмма выглядит следующим образом:

¹ Вводить в рабочее окно программы исходные данные необязательно. Если Вы хотите иметь их перед глазами, не забудьте в начале строки поставить знак %/

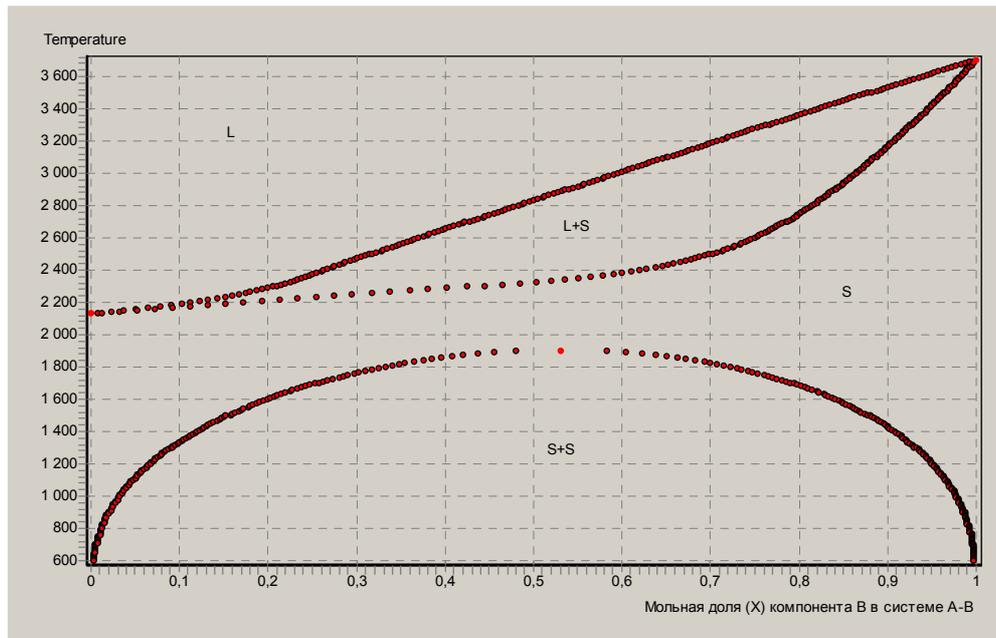


Рис.1. Фазовая диаграмма системы с расщеплением в твердой фазе (Cr-W).

Координаты купола расщепления твердого раствора можно посмотреть, нажав кнопку «Особые точки»:

$$T = 1900 \text{ K}, x(\text{W}) = 0.531.$$