

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛИНИИ ЛИКВИДУС СИСТЕМЫ Ni–Si

О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов

Используя модели регулярных и субрегулярных растворов, рассчитана линия ликвидус диаграммы состояния Ni–Si. Показано, что модель регулярных растворов неудовлетворительно описывает данную систему. Результаты расчета по теории субрегулярных растворов хорошо согласуются с литературными данными. Полученные значения энергетических параметров теории могут быть использованы для термодинамического моделирования более сложных систем.

Ключевые слова: теория регулярных растворов, теория субрегулярных растворов, диаграмма состояния системы Ni–Si.

Введение

Интерес к системе Ni–Si обусловлен большим количеством образующихся в ней силицидов. Известно, что силициды никеля в сплавах системы Cu–Si–Ni существенно упрочняют их [1]. С другой стороны, одной из рекомендуемых [2] методик повышения эффективности удаления никеля из меди при окислительном рафинировании является использование кремния при раскислении меди (так называемое «силицирование»). В работе [3] содержатся данные о возможности отделения силицидов никеля при электрохимическом растворении медного анода. Указывается, что скорость растворения основного материала анода на 2,5–3 порядка больше скорости растворения силицидных фаз.

Ключевой для понимания процессов, реализующихся в системе Cu–Si–Ni, является система Ni–Si, адекватная термодинамическая модель которой откроет путь к моделированию более сложных систем.

Методика исследования

Для моделирования фазовых равновесий, реализующихся в системе Ni–Si, опробовано два подхода: посредством модели регулярных растворов и с помощью модели субрегулярных растворов.

Активность компонентов бинарной системы в приближении теории регулярных растворов описывается выражением [4]:

$$a_i = N_i e^{\frac{(1-N_i)Q}{RT}} \quad (1)$$

В соответствии с приближением теории субрегулярных растворов [5] активность компонентов для бинарной системы будет равна

$$a_i = N_i e^{\frac{N_j^2(N_i Q_{ij} + N_j Q_{ji})}{RT}} \quad (2)$$

В этих формулах N – атомные доли компонентов раствора; Q – энергии смешения его компонентов; T – температура; R – универсальная газовая постоянная.

Методика моделирования состоит в следующем. На первом этапе расчета определяются значения энергий смешения Q . Для этого используются данные по температурам и теплотам плавления чистых простых веществ, а также литературные данные о положении некоторых (реперных) точек на линии ликвидус диаграммы состояния. Далее, зная параметры Q и задаваясь значением атомной доли компонентов раствора, рассчитывается вся линия ликвидус для выбранной системы. Следует отметить, что для систем с интерметаллидами, силицидами и т. п. на стадии определения Q требуются данные по константам плавления соединений. Если литературных данных нет, то методика расчета позволяет их оценить.

Согласно диаграмме состояния системы Ni–Si [6] в ходе взаимодействия никеля с кремнием могут образовываться следующие соединения: Ni₃Si, Ni₅Si₂, Ni₂Si, Ni₃Si₂, NiSi и NiSi₂. В некоторых источниках указывается на существование еще и фаз Ni₃₁Si₁₂ и Ni₂₅Si₉ [7, 8] (рис. 1).

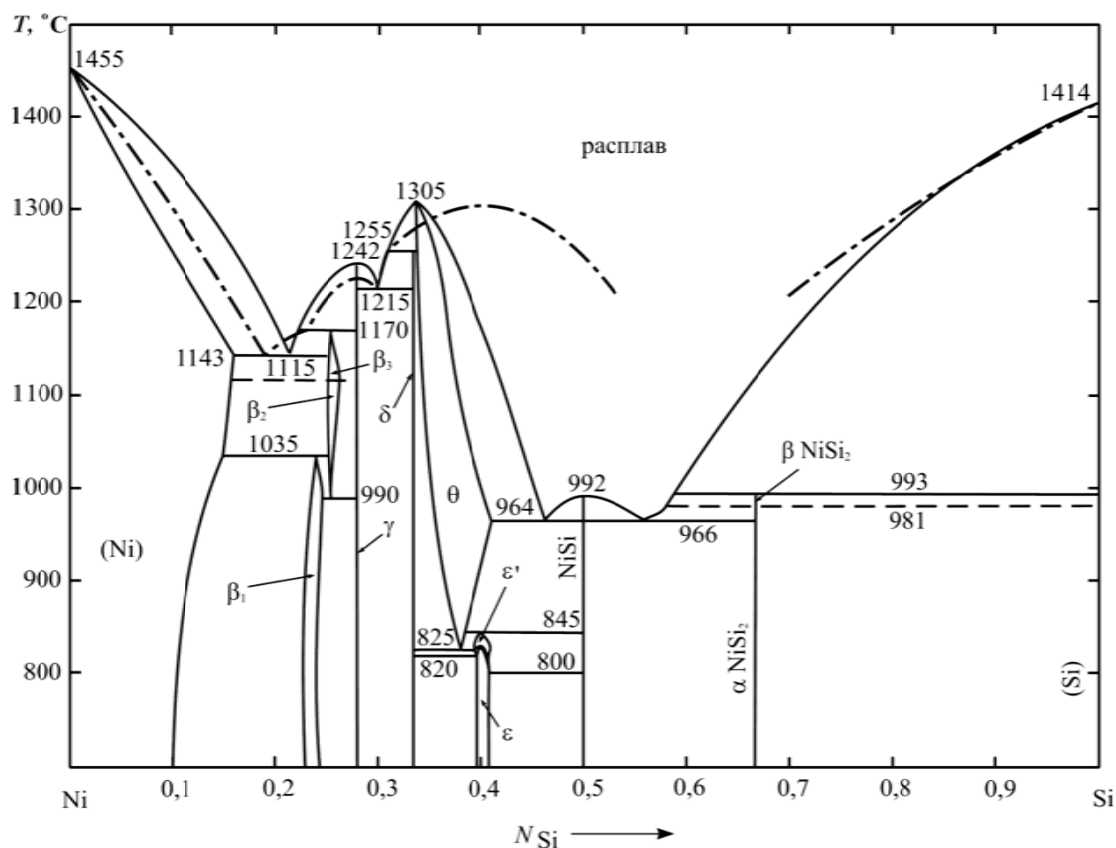


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ni-Si: сплошные линии – литературная диаграмма [8]; пунктир – результат расчета по теории регулярных растворов

Данная диаграмма состояния характеризуется большим количеством двойных соединений. Процесс перехода соединения в жидкое состояние будем описывать следующей реакцией:



Здесь $[M_mN_n]$ – чистое твердое соединение; $[M]$ и $[N]$ – компоненты металлического расплава.

Для реакции (3) закон действующих масс (активность соединения равна 1)

$$K = a_{[M]}^m a_{[N]}^n. \tag{4}$$

Если температурную зависимость константы равновесия реакции (3) записать в виде

$$\lg K = -\frac{A}{T} + B, \tag{5}$$

то с учетом соотношений (4), (5) можно получить

$$m \lg a_{[M]} + n \lg a_{[N]} + \frac{A}{T} - B = 0. \tag{6}$$

Используя выбранные опорные точки диаграммы, а также значения теплот плавления для никеля и кремния, можно определить значения энергий смешения компонентов расплава системы Ni-Si, а также величины A и B для реакций образования из компонентов расплава силицидов этой системы.

Термодинамические характеристики плавления чистых веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температуры и теплоты плавления веществ по данным справочника [9]

Вещество	$T_m^\circ, ^\circ\text{C}$	$\Delta_m H_{T_m}^\circ, \text{Дж/моль}$
Si	1414	49789
Ni	1455	17489

Обсуждение результатов

Помимо литературных данных, обобщенных в справочнике [8], на рис. 1 приведена диаграмма состояния, рассчитанная по теории регулярных растворов. Значение энергетического параметра, использованное в ходе расчета, $Q = -18741$ Дж/моль. Расчет по теории регулярных растворов недостаточно корректно описывает линию ликвидус, а для некоторого интервала значений атомной доли кремния полученные данные не имеют физического смысла и на рис. 1 этот участок линии ликвидус не представлен.

На рис. 2 представлены результаты расчета по теории субрегулярных растворов. Полученные результаты вполне согласуются с литературной диаграммой состояния. Однако есть и ряд отличий расчетной диаграммы состояния от литературной. Прежде всего, в избранном нами приближении не учитывалась нестехиометричность состава некоторых силицидов. Допустимость такого упрощения связана с тем, что нас, прежде всего, интересовало положение линии ликвидус. Фаза Ni_2Si на расчетной диаграмме конгруэнтно плавится при $1305\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как по литературным данным это соединение распадается по перитектической реакции. Также пришлось сделать некоторые допущения при описании равновесия расплава с силицидом $NiSi_2$. При расчете учитывалась только одна из его кристаллографических модификаций. Полученные в работе значения энергетических параметров для теории субрегулярных растворов приведены в табл. 2, 3. Константы, характеризующие процесс перехода вещества в жидкое состояние, приведены в табл. 4.

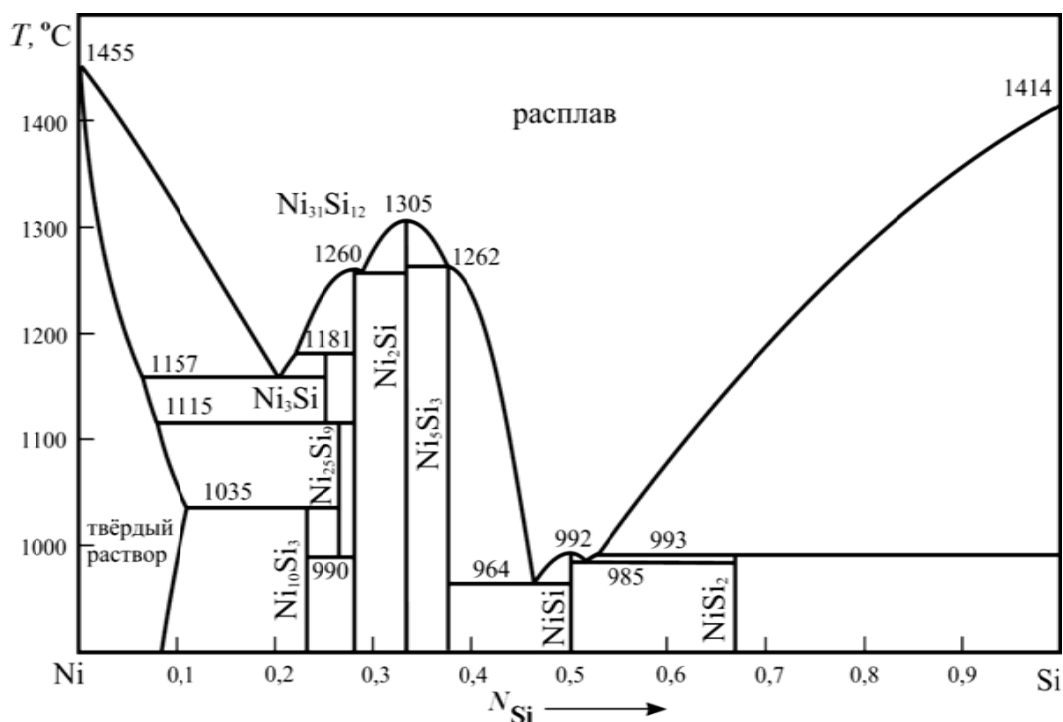


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Ni–Si, рассчитанная в приближении теории субрегулярных растворов

Таблица 2

Параметры модели субрегулярного раствора для расплава (Дж/моль)

1 \ 2	Si	Ni
Si	0	-26269
Ni	-25970	0

Таблица 3

Параметры модели субрегулярного раствора для твёрдого раствора (Дж/моль)

1 \ 2	Si	Ni
Si	0	0
Ni	6000	0

Константы, характеризующие процесс перехода вещества в жидкое состояние

Фаза на литературной диаграмме	Вещество	Температура плавления, °С	Характер плавления	lg K, A/T + B	
				A	B
β_1^*	Ni ₁₀ Si ₃ *	1035		-18536	8,280
β_2^*	Ni ₂₅ Si ₉ *	1115		-25712	3,073
β_3	Ni ₃ Si	1181	Инконгруэнтно	-2052	-0,275
γ	Ni ₃₁ Si ₁₂	1260	Конгруэнтно	-20430	-5,412
δ	Ni ₂ Si	1305	Конгруэнтно	-1491	-0,460
θ	Ni ₅ Si ₃	1262	Инконгруэнтно	-3354	-1,779
NiSi	NiSi	992	Конгруэнтно	-972	-0,374
NiSi ₂	NiSi ₂	993	Инконгруэнтно	-6170	3,215

*Указаны температуры фазовых переходов.

Заключение

Проведен термодинамический анализ системы Ni–Si. С использованием модели субрегулярных растворов рассчитана линия ликвидус диаграммы состояния этой системы. Полученный набор термодинамических характеристик может быть использован в ходе моделирования фазовых равновесий, реализующихся в более сложных системах.

Работа выполнена в рамках реализации научной программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)», код проекта – 10955), а также при финансовой поддержке РФФИ, грант № 11-08-12046-офи-м-2011.

Литература

1. Dynamics of phase transformation of Cu–Ni–Si alloy with super-high strength and high conductivity during aging / L. Qian, L. Zhou, P. Zhi-yong et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2010. – Vol. 20 – P. 1006–1011.
2. Вольхин, А.И. Анодная и катодная медь / А.И. Вольхин, Е.И. Елисеев, В.П. Жуков. – Челябинск: ЮУКИ, 2001. – 431 с.
3. Киткина, М.Г. Физико-химический фазовый анализ литых и термически обработанных сплавов системы Cu–Ni–Si / М.Г. Киткина, Р.В. Седлецкий, Н.П. Капитонова // Заводская лаборатория. – 1980. – Т. 46, № 11. – С. 995–998.
4. Бурылев, Б.П. О применении теории регулярных растворов к жидким сплавам кремния с элементами II–V периодов / Б.П. Бурылев // Известия вузов. Черная металлургия. – 1963. – № 8. – С. 35–40.
5. Hardy, H.K. A «sub-regular» solution model and its application to some binary alloy systems / H.K. Hardy // Acta metallurgica. – 1953. – Vol. 1. – P. 202–209.
6. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 2. – 880 с.
7. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition / Ed. T.B. Massalski. – ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – Vol. 3. – P. 2859–2861.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ.: в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1999. – Т. 3, кн. I. – 880 с.
9. Глушко, В.П. Термические константы веществ. База данных / В.П. Глушко. – <http://www.chem.msu.su/>

Поступила в редакцию 21 июня 2012 г.

THERMODYNAMIC MODELING OF LIQUIDUS LINE OF Ni–Si SYSTEM

Liquidus line of Ni–Si system has been calculated, using theories of regular and subregular solutions. Theory of regular solutions does not describe the diagram satisfactorily. Results of calculations using theory of subregular solutions are in good agreement with literature data. Energy parameters of the theory of subregular solutions have been defined. These data may be used for thermodynamic modeling of more complicated systems.

Keywords: theory of regular solutions, theory of subregular solutions, phase diagram of Ni–Si system.

Samoylova Olga Vladimirovna – Engineer, Department of Physical Chemistry, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Самойлова Ольга Владимировна – инженер, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: samoylova_o@mail.ru

Makrovets Larisa Aleksandrovna – Programmer, Department of Physical Chemistry, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Макровец Лариса Александровна – программист, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: samoylova_o@mail.ru

Mikhailov Gennady Georgievich – Dr. Sc. (Technical), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Михайлов Геннадий Георгиевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: samoylova_o@mail.ru

Trofimov Evgeny Alekseevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Department of General Metallurgy, South Ural State University, Zlatoust Branch. 16 Turgenev street, Zlatoust, Chelyabinsk region, 456209.

Трофимов Евгений Алексеевич – кандидат химических наук, доцент, кафедра общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст., ул. Тургенева, 16.

E-mail: tea7510@rambler.ru