

УДК 544.344.015.32

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММ «СОСТАВ-ТЕМПЕРАТУРА» И
«СОСТАВ-ТОК» ДЛЯ СИСТЕМЫ «АЛЮМИНИЙ-КРЕМНИЙ»**

Е.Ю. Мощенская, к.х.н., доцент, доцент

М.Ю. Ростова, аспирант,

Ю.В. Рублинецкая, д.х.н., доцент, зав. кафедрой

**ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
г. Самара**

В данной работе представлены уравнения для расчета ликвидуса эвтектической системы, а также, коэффициентов активности и активности в процессе кристаллизации расплавов на примере системы Al-Si.

Ранее, в работе [1] для расчета температуры ликвидуса (T_l) были предложены следующие уравнения:

$$T_l = T_i \cdot x_i \quad (1)$$

где T_i – температура плавления чистого компонента, x_i – молярная доля компонента в сплаве;

$$T_l = \frac{T_i}{1 + \frac{C_j}{C_i} \cdot (a \cdot C_i + b)} \quad (2)$$

и

$$T_l = T_e + \frac{T_i - T_e}{1 + \frac{100 - C_i}{C_i - C_e} \cdot \left(\hat{a} \cdot 100 \cdot \frac{C_i - C_e}{100 - C_e} + \hat{b} \right)} \quad (3),$$

где C_i , C_j – содержание компонентов в сплаве, % мол., C_e – состав эвтектики, % мол., a и b – эмпирические постоянные.

Уравнение (1) процесс кристаллизации корректно не описывает. Поэтому в уравнение вводится поправочный коэффициент $K_i = a \cdot C_i + b$, содержащий эмпирические постоянные, физический смысл которых не совсем ясен. По уравнению (2) находят координаты эвтектики, а далее используется уравнение (3) для более точного определения ликвидуса системы.

Введем в уравнение (2) коэффициент активности компонента (f_i), при этом учитывая то, что кривая ликвидуса расположена в узком интервале содержаний от C_e до 100 % мол., для температуры ликвидуса можно предложить следующее соотношение:

$$T_l = T_e + \frac{T_i - T_e}{1 + \frac{100 - C_i}{C_i - C_{e,i}}} \cdot f_i \quad (4).$$

Если приравнять правые части уравнений (3) и (4), то можно получить выражение для коэффициента активности компонента (f_i):

$$f_i = \frac{100 - C_{e,i}}{(C_i - C_{e,i}) + (100 - C_i) \cdot \left(\hat{a} \cdot 100 \cdot \frac{C_i - C_{e,i}}{100 - C_{e,i}} + \hat{b} \right)} \quad (5).$$

Очевидно, что при $C_i \rightarrow C_e$, $f_i \rightarrow f_{e,i} = \frac{1}{\hat{b}}$, т.е. эмпирический

коэффициент $\hat{b} = \frac{1}{f_{e,i}}$ есть не что иное, как величина, обратная коэффициенту

активности i -го компонента при $C_i = C_e$. Эмпирическую постоянную \hat{a} в уравнении (3), в соответствии с нормальным распределением [2], можно связать с параметром σ_i , который характеризует распределение твердой фазы i -го компонента в жидкой фазе в процессе кристаллизации сплава. То есть

$\hat{a} = \frac{\hat{b}}{\sigma \sqrt{2\pi}}$, 1/%. В этом случае уравнение (3) преобразуется к следующему

виду:

$$T_l = T_e + \frac{T_i - T_e}{1 + \frac{100 - C_i}{C_i - C_e} \cdot \frac{1}{f_{e,i}} \left(1 \pm \frac{100}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \cdot \frac{C_i - C_e}{100 - C_e} \right)} \quad (6).$$

Уравнение (6) не содержит эмпирических постоянных \hat{a} и \hat{b} , поэтому более корректно описывает процесс кристаллизации эвтектических сплавов.

Диаграмма состояния системы сплавов Al-Si характеризует простую эвтектическую систему. Для описания свойств таких систем можно использовать уравнения (5) и (6) в следующем виде:

для сплавов Al-Si, для Al:

$$f_{Al} = \frac{100 - C_{e,Al}}{(C_{Al} - C_{e,Al}) + (100 - C_{Al}) \cdot \left(\hat{a}_{Al}^{Al-Si} \cdot 100 \cdot \frac{C_{Al} - C_{e,Al}}{100 - C_{e,Al}} + \hat{b}_{Al}^{Al-Si} \right)} \quad (7)$$

и

$$T_l = T_{e,Al} + \frac{T_{Al} - T_{e,Al}}{1 + \frac{100 - C_{Al}}{C_{Al} - C_{e,Al}} \cdot \frac{1}{f_{e,Al}} \left(1 \pm \frac{100}{\sigma_{Al}^{Al-Si} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \frac{C_{Al} - C_{e,Al}}{100 - C_{e,Al}} \right)} \quad (8)$$

для Si:

$$f_{Si} = \frac{100 - C_{e,Si}}{(C_{Si} - C_{e,Si}) + (100 - C_{Si}) \cdot \left(\hat{a}_{Si}^{Al-Si} \cdot 100 \cdot \frac{C_{Si} - C_{e,Si}}{100 - C_{e,Si}} + \hat{b}_{Si}^{Al-Si} \right)} \quad (9)$$

и

$$T_l = T_{e,Si} + \frac{T_{Si} - T_{e,Si}}{1 + \frac{100 - C_{Si}}{C_{Si} - C_{e,Si}} \cdot \frac{1}{f_{e,Si}} \left(1 \pm \frac{100}{\sigma_{Si}^{Al-Si} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \frac{C_{Si} - C_{e,Si}}{100 - C_{e,Si}} \right)} \quad (10).$$

Одновременно из уравнения (4) можно определить активность (a_i) твердой фазы в процессе кристаллизации:

$$a_i = \frac{1}{1 + \frac{100 - C_i}{C_i - C_{e,i}}} \cdot f_i \quad (11).$$

Параметры распределения \hat{a} и \hat{b} найдены методом математического моделирования [1].

Следует также отметить, что при $\sigma_i > 100\%$, эта величина теряет свой физический смысл, и уравнение (6) трансформируется в более простое выражение:

$$T_l = T_e + \frac{T_i - T_e}{1 + \frac{100 - C_i}{C_i - C_e} \cdot \frac{1}{f_{e,i}}} \quad (12).$$

В табл. 1 и на рис. 1 и 2 представлены результаты расчетов, произведенные по предложенным уравнениям.

Система сплавов Al-Si доэвтектического состава, согласно кристаллографическим представлениям [4], имеет игольчатую структуру [5] и характеризуется хаотичным распределением фаз в эвтектике. Очевидно, что этот хаос предопределен уже в процессе кристаллизации доэвтектических сплавов. Параметр распределения твердой фазы (α -Al) в расплаве $\sigma_{Al}^{Al-Si} = 157.39\%$ (табл. 1), поэтому расчет температуры ликвидуса (T_l) можно производить по уравнению (12), без учета этого распределения. Расчетные и экспериментальные данные табл. 1 находятся в удовлетворительном согласии. Для заэвтектических сплавов $\sigma_{Si}^{Al-Si} = 48.47\%$ (табл. 1). То есть в расплаве имеет место более упорядоченное расположение твердой фазы (Si), что в конечном итоге приводит к нормальной пластинчатой структуре эвтектики [5]. Поэтому при расчете температуры ликвидуса (T_l) заэвтектических сплавов параметром σ_{Si}^{Al-Si} нельзя пренебречь и расчет осуществляют по уравнению (6).

Таким образом, предложены новые уравнения для расчета коэффициентов активности, активности твердых фаз при кристаллизации расплава, а также уравнения для расчета температуры ликвидуса, не содержащие эмпирических постоянных, произведен расчет указанных параметров для системы сплавов Al-Si.

Установлено, что распределение твердой фазы в расплаве предопределяет структуру эвтектики в матрице затвердевшего сплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части госзадания (проект № 4.7150.2017/ЧБ), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 16-38-00816 мол_а, 16-08-01103 А).

Таблица 1

Расчет температур ликвидуса, коэффициентов активности и активности фаз для системы сплавов Al-Si

$$(\hat{a}_{Al}^{Al-Si} = -0,0023 \frac{1}{\%}; \hat{b}_{Al}^{Al-Si} = 0,9086; \hat{a}_{Si}^{Al-Si} = 0,0030 \frac{1}{\%}; \hat{b}_{Si}^{Al-Si} = 0,3650 [1];$$

$$f_{e,Al} = 1.10; \sigma_{Al}^{Al-Si} = 157.39\%; f_{e,Si} = 2.74; \sigma_{Si}^{Al-Si} = 48.47\%)$$

Al, % мол.	T _l , °C		f _i		a _i		
	Данные [3]	Расчет		Расчет по ур. (5)		Расчет по ур. (11)	
		по ур. (6)	по ур. (12)	Al	Si	Al	Si
10	1365	1366.81	–	–	–	0.925	
20	1305	1303.64	–	–	–	0.852	
40	1160	1171.40	–	–	–	0.697	
60	960	1001.89	–	–	–	0.509	
80	710	761.00	–	–	–	0.216	
90	590	587.71	587.44	1.116	–	0.128	
92.5	615	608.59	606.86	1.126	–	0.379	
95	630	628.52	623.52	1.108	–	0.618	

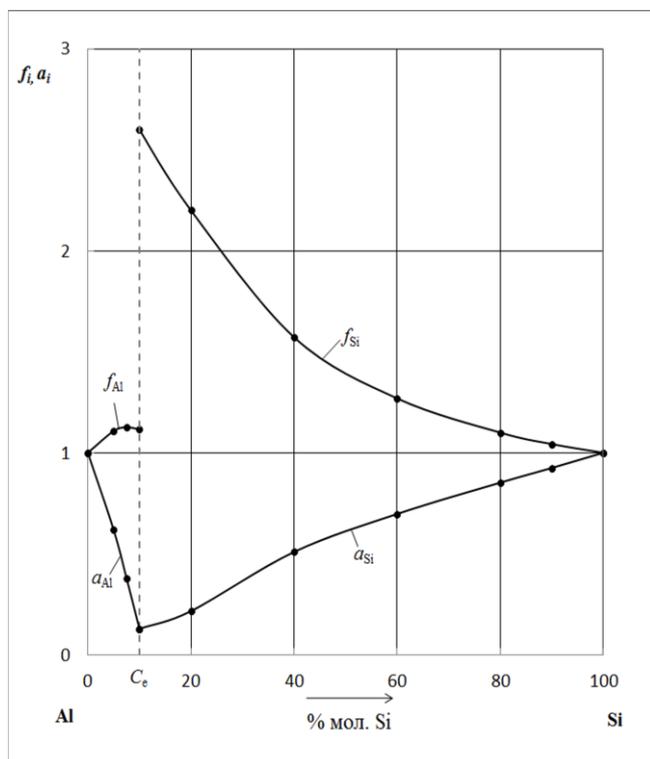


Рис.1. Коэффициенты активности и активность компонентов сплавов Al-Si при их кристаллизации из расплава

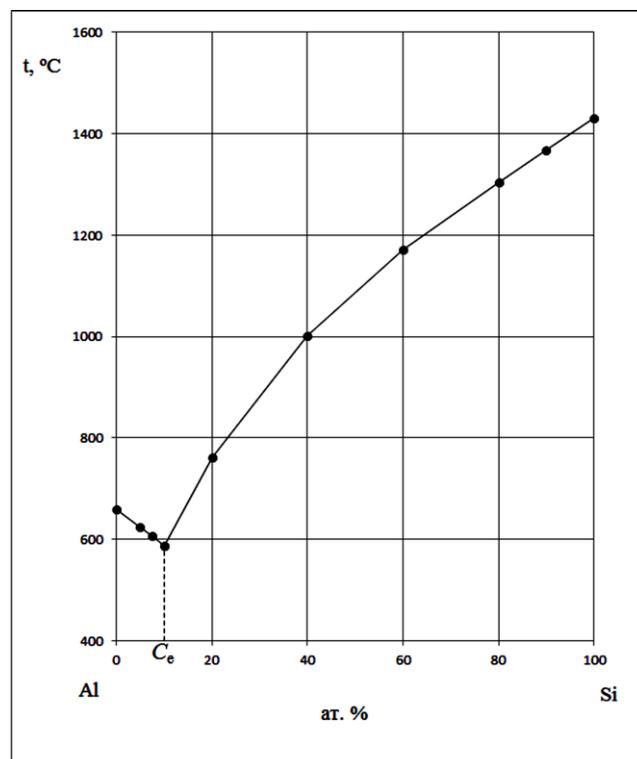


Рис.2. Кривая ликвидуса системы Al-Si, рассчитанная по уравнениям (6) и (12)

Список литературы

1. *E. Yu. Moshchenskaya and V. V. Slepushkin* // Russ. J. Inorg. Chem.. 2015. Vol. 60, No. 1. Pp. 74–79.
2. *Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В.* Локальный электрохимический анализ. // —М.: Физматлит, 2010. — 312 с.
3. *Вол А.Е., Каган И.К.* Строение и свойства двойных металлических систем. // — М.: Физматгиз. 1976. — 725 с.
4. *Вайнгард У.* Введение в физику кристаллизации металлов. // — М.: Мир. 1967. — 198 с.
5. *Таран Ю.Н., Мазур В.И.* Структура эвтектических сплавов. // — М.: Metallurgy, 1978. — 311 с.