

УДК 669.054;539.1.074

## АНАЛИЗ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ

**А.П. Щербань, О.А. Даценко**

*Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"*

*ул. Академическая 1, г. Харьков, 61108, Украина*

*E-mail: [shcherban@kipt.kharkov.ua](mailto:shcherban@kipt.kharkov.ua)*

Received October 11, 2013

Предложен расчетный метод графического представления диаграмм состояния двойных металлических систем в области низких концентраций примесей (<0,1 ат. %) для систем с неограниченной и ограниченной растворимостью второго компонента. Для систем с неустановленной или предельно низкой растворимостью примесных элементов разработан алгоритм построения и анализа диаграмм состояния в области низких концентраций примесных элементов. Приведены результаты исследования двойных систем основа-примесь для кадмия, цинка и теллура в области низких концентраций свинца, сурьмы и магния.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** металлы, диаграммы состояния, растворимость, коэффициенты распределения, температурный интервал кристаллизации (плавления)

## ANALYSIS OF THE PHASE DIAGRAMS OF BINARY METALLIC SYSTEMS AT LOW CONCENTRATIONS OF THE COMPONENTS

**A.P. Shcherban', O.A. Datsenko**

*National Scientific Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"*

*1, Akademicheskaya st., Kharkov 61108, Ukraine*

The computational approach to graphical representation of the phase binary metallic diagrams at low impurities concentrations (<0.1 at. %) for systems with unlimited and limited solubility of the second component was considered. The algorithm for design and analysis of phase diagrams at the low concentration of impurity elements for systems with unidentified or negligibly low solubility of impurity elements has been developed. The investigations results of binary systems of base-admixture for cadmium, zinc and tellurium at low concentrations of lead, antimony and magnesium have been submitted.

**KEY WORDS:** metals, phase diagrams, solubility, distribution coefficients, a temperature range of crystallization (melting)

## АНАЛІЗ ДІАГРАМ СТАНУ ПОДВІЙНИХ МЕТАЛІЧНИХ СИСТЕМ В ОБЛАСТІ НИЗЬКИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ КОМПОНЕНТІВ

**О.П. Щербань, О.А. Даценко**

*Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут"*

*вул. Академічна 1, м. Харків, 61108, Україна*

Розглянуто розрахунковий підхід графічного представлення діаграм стану подвійних металічних систем в області низьких концентрацій домішок (<0,1 ат. %) для систем з необмеженою і граничною розчинністю другого компонента. Для систем з невстановленою або незначно низькою розчинністю домішкових елементів розроблений алгоритм побудови і аналізу діаграм стану в області низьких концентрацій домішкових елементів. Приведені результати дослідження подвійних систем основа-домішка для кадмію, цинку і телуру в області низьких концентрацій свинцю, сурми і магнію.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** метали, діаграми стану, розчинність, коефіцієнти розподілення, температурний інтервал кристалізації (плавлення)

Анализ известных диаграмм состояния (ДС) бинарных металлических систем [1,2] показывает, что в большинстве случаев системы образуют со стороны основного компонента эвтектику или перитектику как на основе чистых элементов, так и твердых растворов, а также эвтектику на основе чистого компонента или раствора на его основе с химическим соединением.

Сплавы-смеси, состоящие из жидкой и твердой фаз, должны представлять твердые растворы или химические соединения во взаимном сочетании, однако как предельный случай можно допустить в качестве фаз, входящих в сплав-смесь, и чистые компоненты (элементы), если каждый из них в твердом состоянии не образует твердого раствора. Как известно, случаев полной нерастворимости элементов друг в друге не существует в природе и потому чистые компоненты в сплаве маловероятны и могут быть приняты условно в тех случаях, когда растворимость другого компонента в них ничтожно мала. Для большинства бинарных систем взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии до сих пор или совсем не изучена, или изучена в ограниченной области концентраций [1,2]. Например, к таким системам относятся отдельные двойные системы кадмия, цинка и бинарные системы теллура практически со всеми элементами периодической системы. В некоторых двойных системах (Zn-Mg, Zn-Sn, Cd-Pb, Cd-Sn, Te-Pb, Te-Sb и др.) установленные области твердых растворов настолько узкие (< 1 ат. %), что точное экспериментальное определение интервала кристаллизации (плавления) твердого раствора не представляется возможным (отсутствие линии солидуса на ДС) [1,2].

Информация о поведении второго компонента при низком его содержании в основе представляет интерес с точки зрения разработки методов глубокой очистки металлов или равномерного распределения второго элемента при формировании сплавов для обеспечения однородности электрофизических, механических и других физических свойств материалов.

Одним из примеров использования расчетных данных влияния низкой (< 0,1 ат. %) концентрации примеси на температуру плавления металла может быть компьютерное моделирование возникновения концентрационного переохлаждения на фронте кристаллизации при низком содержании примеси [3–5]. Известно, что эффективность кристаллизационной очистки металлов в значительной мере зависит от морфологии фронта кристаллизации.

Переход от плоского фронта кристаллизации к ячеистой и дендритной морфологии вызывает резкое изменение эффективного коэффициента распределения до значений близких к единице, что приводит к существенному снижению эффективности очистки при направленной кристаллизации. Чалмерс и др. [3,4] теоретически предсказали, что переход макроскопически гладкой морфологии межфазной границы раздела к ячеистой структуре происходит при определенном критическом отношении температурного градиента  $G_L$  в жидкости на межфазовой границе раздела к скорости кристаллизации  $R_{кр}$ . В определение отношения  $G_L/R_{кр}$  входит величина градиента температуры на линии ликвидуса (тангенса угла наклона равновесной линии ликвидуса при низкой концентрации второго компонента,  $m = q_{LB}$ , см. (3)) и значение равновесного коэффициента распределения примесного элемента  $k_{0B}$ , переходящее при низком значении второго компонента в его предельное значение  $k_{0\lim B}$ . Вычисление этих параметров позволяет выполнять описанный в этой работе подход к анализу ДС.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В обычном представлении ДС нельзя получить соотношения между температурой и концентрацией в области низких [1,2] концентраций примеси (области сверхчистых веществ). На рис. 1 схематично представлены диаграммы состояния систем А-В с ограниченной (а), неограниченной (б) и с неуставленной или ничтожно малой растворимостью компонентов (в).

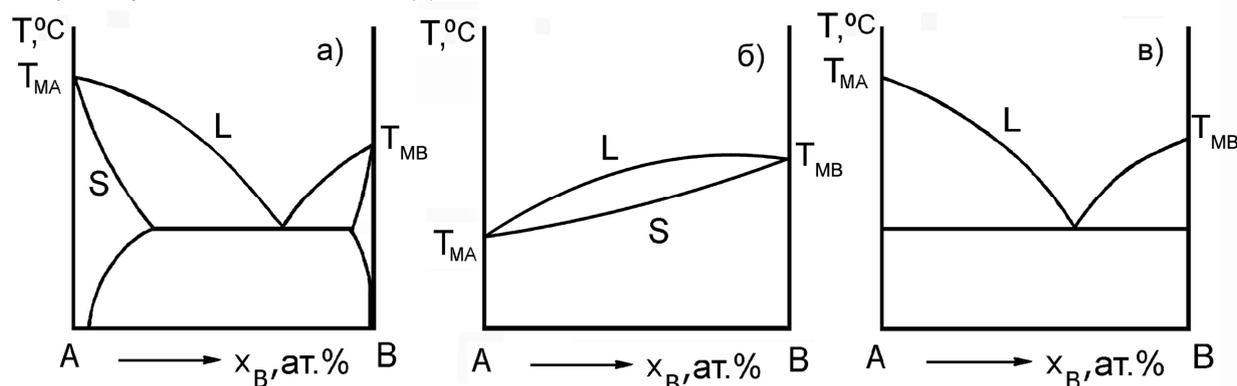


Рис. 1. Диаграммы состояния систем А-В (схематично)

а) – ограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии; б) – неограниченная растворимость элементов в твердом состоянии. в) – неуставленная или ничтожно малая растворимость компонентов друг в друге.

Для систем с ограниченной и неограниченной растворимостью примесного элемента в основе (рис. 1а,б) в работах [6,7] описан метод представления ДС в области низких концентраций.

В предложенном методе формы линий солидуса и ликвидуса, как функций их температур от концентраций в исследуемых ДС представляются полиномами второго порядка:

$$T_S = p_{SB} \cdot x_{SB}^2 + q_{SB} \cdot x_{SB} + T_{MA}, \quad (1)$$

$$T_L = p_{LB} \cdot x_{LB}^2 + q_{LB} \cdot x_{LB} + T_{MA}, \quad (2)$$

где  $T_S$  и  $T_L$  – температуры солидуса и ликвидуса диаграмм состояния;  $x_{SB}$ ,  $x_{LB}$  – концентрации примесей твердой и жидкой фаз, ат. %;  $p_{SB}$ ,  $q_{SB}$ ,  $p_{LB}$ ,  $q_{LB}$  – коэффициенты регрессии.

Коэффициенты регрессии рассчитываются по разработанному алгоритму методом наименьших квадратов по взятым из ДС [1,2] парам значений:  $T_S(i)$ ,  $x_{SB}(i)$  и  $T_L(j)$ ,  $x_{LB}(j)$ ; где  $i, j = 1, 2, 3, \dots$

Получаемые таким образом аппроксимирующие уравнения линий солидуса и ликвидуса позволяют графически представить ДС двойных систем в области сверхнизких концентраций второго элемента. Для этого используется логарифмический масштаб изображения изменения температуры плавления чистого компонента ( $\Delta T_{MA}$ , °C) в зависимости от концентрации второго компонента ( $x_B$ , ат. %). Уравнения (1) и (2) применяли также для определения предельных коэффициентов распределения (КР) примесей  $k_{0\lim B}$  [6,7].

Однако для систем с неуставленной или ничтожно низкой растворимостью компонентов (рис. 1в) невозможно применение выше описанной методики представления ДС в области малых концентраций. В связи с

этим возникает проблема решения такой задачи.

Целью данной работы является разработка подхода к построению и анализу диаграмм состояния в области низких концентраций для систем с различной низкой растворимостью примесных компонентов.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера на рис. 2 представлены ДС систем Zn – Li и Cd – Sn в логарифмических координатах, построенные по полученным аппроксимирующим уравнениям линий солидуса и ликвидуса (1) и (2).

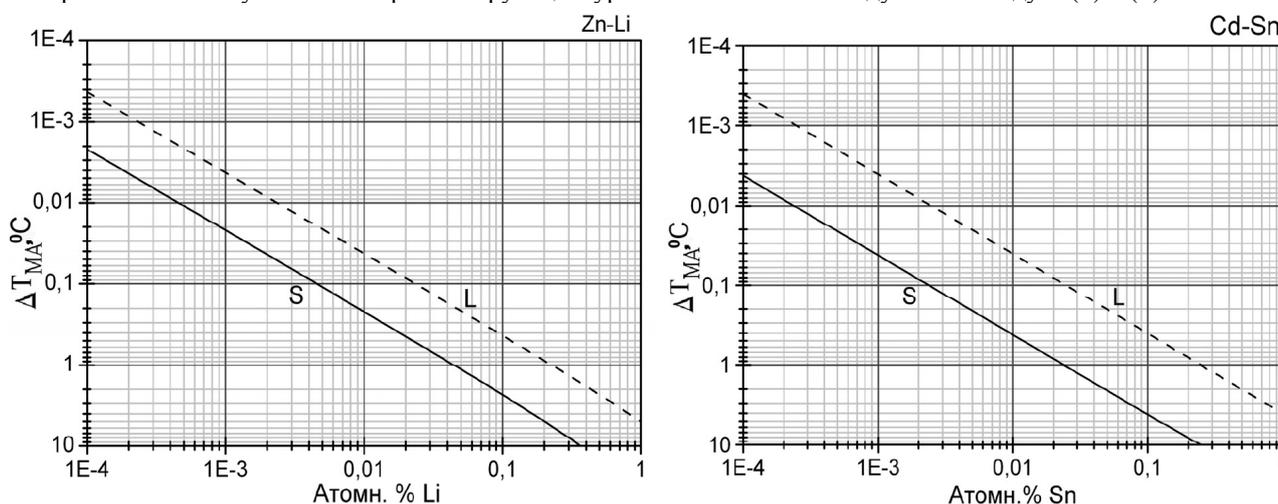


Рис. 2. Зависимость изменения температуры кристаллизации (плавления) расплава цинка и кадмия от содержания Li и Sn в области низких концентраций второго компонента.

При построении использовали параметры (таблица 1), полученные в ходе математического приближения методом наименьших квадратов линий солидуса и ликвидуса экспериментальных диаграмм состояний к полиномам второго порядка.

Таблица 1.

Значения коэффициентов регрессии для линий солидуса и ликвидуса ДС систем Zn-Li, Cd-Sn и расчетные значения предельных КР примесей  $k_{0 \text{ limB}}$

Система	$p_{SB}$	$q_{SB}$	$p_{LB}$	$q_{LB}$	$k_{0 \text{ limB}}$
Zn-Li	- 15,0546	- 21,8824	- 0,7632	- 4,2685	0,2
Cd-Sn	7,1146	- 42,0949	0,0440	- 4,0603	0,096

Такое представление ДС в области низких концентраций компонентов позволяет определять температуру начала плавления (кристаллизации) основного компонента в зависимости от концентрации примесного компонента, а также температурный интервал кристаллизации (плавления) при низких концентрациях второго компонента. В качестве примера в таблице 2 приведен анализ этих параметров для кадмия и цинка в зависимости от содержания в них Sn и Li в малых количествах. Из рис. 2 можно также определять и концентрационные интервалы плавления (кристаллизации) при определенных значениях отклонения температуры расплавов Zn-Li и Cd – Sn от температуры плавления чистых Zn и Cd.

Таблица 2.

Изменение температуры плавления  $\Delta T_L$ , °C, температуры кристаллизации  $\Delta T_S$ , °C и температурный интервал кристаллизации (плавления)  $\Delta T$ , °C кадмия и цинка в зависимости от концентрации примесных элементов Sn и Li, ат. %.

Концентрация, ат. %	Cd – Sn			Zn- Li		
	$\Delta T_S$ , °C	$\Delta T_L$ , °C	$\Delta T$ , °C	$\Delta T_S$	$\Delta T_L$	$\Delta T$ , °C
0,1	4,14	0,40	3,74	2,38	0,43	1,95
0,05	2,09	0,20	1,89	1,14	0,22	0,92
0,01	0,42	0,04	0,38	0,22	0,04	0,18
0,005	0,21	0,004	0,206	0,11	0,021	0,089

Из рис. 1в видно, что выше описанный подход представления ДС в области низких значений второго компонента не представляется возможным для систем с неустановленной или ничтожно низкой растворимостью компонентов друг в друге. Поэтому в данной работе для таких систем предлагается подход к определению максимальной растворимости второго компонента в твердом состоянии при концентрациях  $x_B < 0,1$  ат. %, ис-

пользующий предельные значения коэффициентов распределения примеси  $k_{0 \text{ limB}}$  и последующего построения ДС в этой области концентраций.

Ранее авторами этой работы был предложен подход для определения  $k_{0 \text{ limB}}$  [7, 8]. Данный подход заключается в сочетании теоретических расчетов определения равновесных КР  $k_{0B}$  по термодинамическим параметрам и математического анализа только линии ликвидуса двойных диаграмм состояния. Это позволило получить для определения  $k_{0 \text{ limB}}$  следующее выражение:

$$k_{0 \text{ limB}} = 1 + \frac{100 \cdot q_{LB} \cdot \Delta H_{MA}}{R \cdot T_{MA}^2}, \quad (3)$$

где  $k_{0 \text{ limB}}$  – предельный коэффициент распределения компонента В;  $\Delta H_{MA}$  – энтальпия плавления основного вещества;  $q_{LB} = (d\Delta T_{MA}/dx_{LB})_{x_{LB} \rightarrow 0}$  – градиент температуры на линии ликвидус (коэффициент регрессии уравнения линии ликвидуса);  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\Delta T_{MA} = T_{MA} - T$ ;  $T_{MA}$  – температура плавления основного компонента;  $T$  – температура жидкого раствора;  $x_{LB}$  – концентрация компонента В на линии ликвидуса, ат. %.

Полученное выражение использовали для расчетов  $k_{0 \text{ limB}}$  в кадмии, цинке и теллуре. Для расчетов брали следующие термодинамические параметры:  $R = 8,31 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$ ,  $\Delta H_{MCd} = 6,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta H_{MZn} = 7,33 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta H_{MTe} = 17,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $T_{MCd} = 594 \text{ К}$ ,  $T_{MZn} = 693 \text{ К}$ ,  $T_{MTe} = 723 \text{ К}$  [6]. В таблице 3 приведены значения коэффициентов регрессии для линий ликвидуса в системах Cd, Zn, Te – В и рассчитанные по (3)  $k_{0 \text{ limB}}$  для приведенных систем основа–примесь.

Таблица 3

Значения коэффициентов регрессии для линий ликвидуса ДС систем Cd-Pb, Te-Sb, Zn-Mg и расчетные значения предельных КР примесных компонентов  $k_{0 \text{ limB}}$  (В = Pb, Sb, Mg) [7]

Система	$q_{LB}$	$q_{LB}$	$k_{0 \text{ limB}}$
Cd – Pb	0,1617	- 3,8333	0,19
Te – Sb	- 0,2210	- 2,4389	0,03
Zn – Mg	0,0458	- 4,8035	0,12

Используя известное выражение для определения равновесного коэффициента распределения  $k_{0 \text{ limB}} = x_{SB}/x_{LB}$  и определенные выше упомянутым методом значения предельных КР примесей  $k_{0 \text{ limB}}$ , были построены предполагаемые линии солидуса при концентрациях  $x_B < 0,1$  ат. % для систем Cd-Pb, Te-Sb, Zn-Mg.

На рис. 3 приведены диаграммы состояния систем Cd-Pb, Te-Sb, Zn-Mg в логарифмических координатах, которые позволяют определить температурные зависимости кристаллизации и плавления расплавов от содержания низкого количества вторых компонентов.

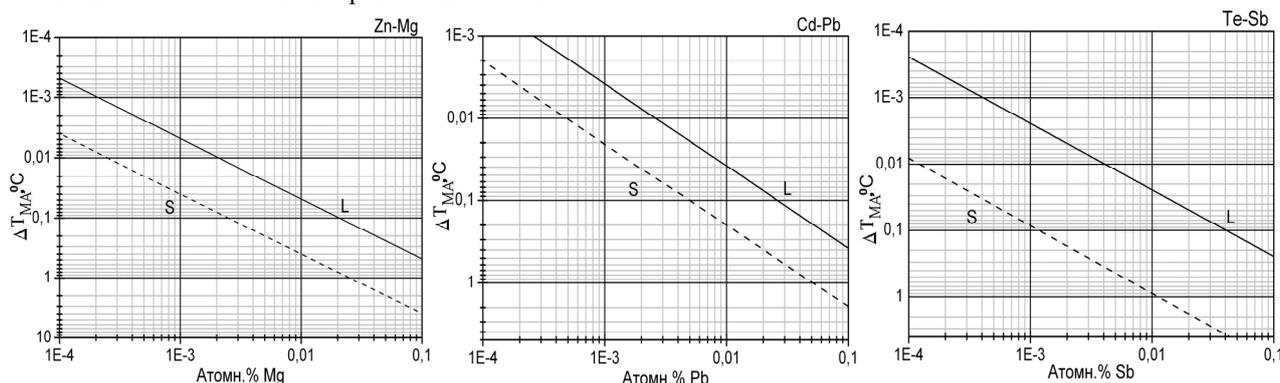


Рис. 3. Зависимость изменения температуры кристаллизации (плавления) расплава теллура, кадмия и цинка от содержания Sb, Pb и Mg в области низких концентраций второго компонента в логарифмических координатах.

Все проводимые в этой работе расчетные исследования выполняли с помощью математических пакетов программ Maple 14 и Mathcad 14, а графические построения с помощью программы Origin Pro8.

В таблице 4 приведены, определенные с помощью данного метода изменения температуры кристаллизации  $\Delta T_S$ , °С, температуры плавления  $\Delta T_L$ , °С и температурный интервал кристаллизации (плавления)  $\Delta T$ , °С кадмия, теллура и цинка в зависимости от концентрации примесных элементов Pb, Sb и Mg, ат. %.

Необходимо также отметить, что вышеуказанные системы обладают низкой взаимной растворимостью при эвтектических превращениях. Предварительные оценки предельной растворимости Sb и Mg при температуре эвтектического превращения в системах Te – Sb и Zn – Mg составляют 0,26 и 0,71 ат. % соответственно.

Таблица 4

Изменение температуры кристаллизации  $\Delta T_s$ , °C, температуры плавления  $\Delta T_L$ , °C, и температурный интервал кристаллизации (плавления)  $\Delta T$ , °C кадмия, теллура и цинка и в зависимости от концентрации примесных элементов Pb, Sb и Mg, ат. %.

Концентрация, ат. %	Cd – Pb			Te - Sb			Zn - Mg		
	$\Delta T_s$ , °C	$\Delta T_L$ , °C	$\Delta T$ , °C	$\Delta T_s$ , °C	$\Delta T_L$ , °C	$\Delta T$ , °C	$\Delta T_s$ , °C	$\Delta T_L$ , °C	$\Delta T$ , °C
0,1	1,95	0,38	1,57	9,52	0,24	9,28	3,95	0,48	3,47
0,05	1,01	0,19	0,82	4,53	0,12	4,41	1,97	0,24	1,73
0,01	0,20	0,04	0,16	0,89	0,02	0,87	0,40	0,05	0,35
0,005	0,10	0,02	0,08	0,44	0,01	0,43	0,20	0,02	0,18

Таким образом исследуемые области концентраций второго компонента  $x_B < 0,1$  ат. % относятся к областям не насыщенных твердых растворов на ДС. Представляет интерес построения линий солидуса ДС вплоть до температуры эвтектического превращения, что будет являться следующим этапом исследований в этом направлении.

#### ВЫВОДЫ

Предложен расчетный метод построения диаграмм состояния в области низких концентраций примесей ( $< 0,1$  ат. %) для систем с неограниченной и ограниченной растворимостью второго компонента. Приведены примеры анализа некоторых систем такого типа растворимости при низком ( $< 0,1$  ат. %) содержании второго компонента.

Для систем с неустановленной или предельно низкой растворимостью элементов разработан алгоритм построения и анализа ДС при концентрациях второго компонента  $x_B < 0,1$  ат. %. Приведены результаты анализа некоторых двойных систем основа-примесь для кадмия, цинка и теллура. Рассмотрено влияние содержания примесного элемента на температуру начала плавления (кристаллизации) расплава и определены температурные интервалы кристаллизации (плавления)  $\Delta T$ , °C кадмия, теллура и цинка в зависимости от концентрации примесных элементов Pb, Sb и Mg.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hansen M., Anderko K. *Struktury dvoynyh splavov.* - Vol. 1,2. – М.: Metallurgiya, 1962. – 1480s.
2. Liakishev N.P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynyh metallicheskih sistem.* – Vol.1. – М.: Mashinostroenie, 1996. - 992s.; *Diagrammy sostoyaniya dvoynyh metallicheskih sistem.* - Vol.2. – М.: Mashinostroenie, 1997. – 1024s.; *Diagrammy sostoyaniya dvoynyh metallicheskih sistem.* - Vol. 3. - М.: Mashinostroenie, 2001. – 872s.
3. Tiller. W.A., Rutter J. W. The effect of growth conditions upon the solidification of a binary alloy // *Canad. J. Physics.*- 1964. - Vol. 34, № 1.- P. 96-121.
4. Chalmers B. The preparation of single crystals and bicrystals by the controlled solidification of molten metals // *Canad. J. Physics.* - 1953. - Vol.31, № 1. - P. 132-146.
5. Kovtun G.P., Shcherban' A.P. Kondrik A.I. Vliyanie uslovy napravlennoy kristallizatsii na glubokuyu ochildku metallov // *Voprosy atomnoy nauki i tehniki.* Ser. Vacuum, chistye materialy, sverhprovodniki. - 2007. - № 6 (14). - С. 19-23.
6. Barthel J., Buring E., Hein K., Kuharzh L. *Kristallizatsiya iz rasplavov.* – М.: Metallurgiya, 1987. – 320p.
7. Shcherban' A.P. Predelnye koeffitsienty raspredeleniya malorastvorimyyh primesey v metallah // *The Journal of Kharkiv National University, physical series "Nuclei, Particles, Fields".* – 2011. - №946. – Iss.1(49). - S.75-80.
8. Kovtun G.P., Shcherban' A.P. Datsenko O.A. Raschetny metod opredeleniya predelnyh koeffitsientov raspredeleniya primesey  $k_{0 \lim B}$  pri napravlennoy kristallizatsii metallov // *Voprosy atomnoy nauki i tehniki.* Ser. " Vacuum, chistye materialy , sverhprovodniki." - 2003. - № 5 (13). - С. 3-6.