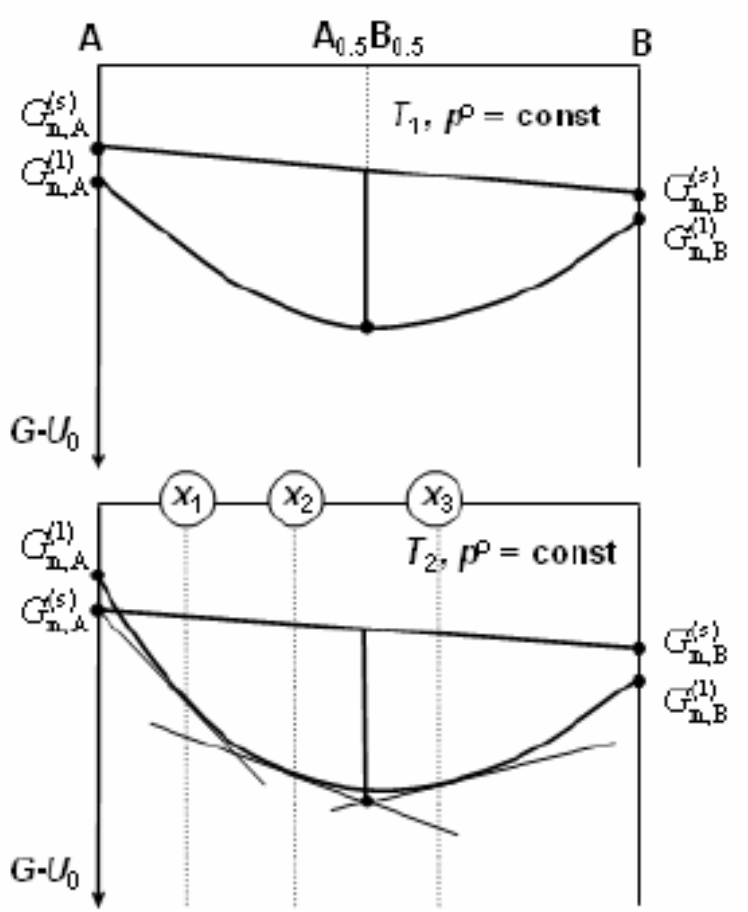
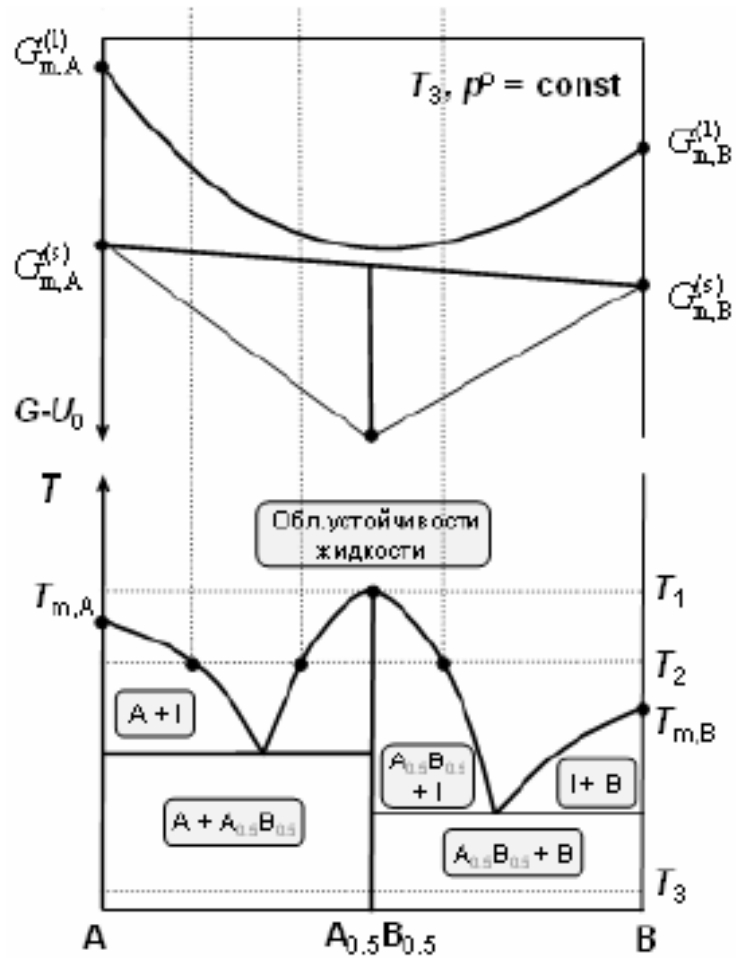
Термодинамические модели, используемые для описания сплавов на основе алюминия

Перевощиков А.В.

Построение фазовых диаграмм





Энергия Гиббса фазы Θ

$$G_m^{\theta} = (1-x)\mu_A^{\theta} + x\mu_B^{\theta} = (1-x)(\mu^{0\,\theta}_A + RT\ln a_A^{\theta}) + x(\mu^{0\,\theta}_B + RT\ln a_B^{\theta}) =$$
$$= \underbrace{(1-x)\mu^{0\,\theta}_A + x\mu^{0\,\theta}_B}_{{}^{srf}G_m^{\theta}} + \underbrace{RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x)}_{-T*{}^{cnf}S_m^{\theta}} + \underbrace{RT((1-x)\ln\gamma_A^{\theta} + x\ln\gamma_B^{\theta})}_{{}^{E}G_m^{\theta}}$$

$$G_m^{\theta} = {}^{srf}G_m^{\theta} + {}^{phys}G_m^{\theta} - T \cdot {}^{cnf}S_m^{\theta} + {}^{E}G_m^{\theta}$$

${}^{srf}G_m^{\theta}$ - энергия Гиббса невзаимодействующей смеси компонентов фазы

${}^{phys}G_m^{\theta}$ - вклад в энергию Гиббса разнообразных физических явлений, например, ферромагнитный переход

${}^{cnf}S_m^{\theta}$ - конфигурационная энтропия, основанная на числе возможных случайных перестановок составляющих в данной фазе

${}^{E}G_m^{\theta}$ - избыточная энергия Гиббса, показывает отклонение от энергии Гиббса идеального раствора

Энергия Гиббса идеального раствора

- Параметры стабильности

$$^{\mathrm{srf}}G_m{}^{\theta} = \sum_{i=1}^{n} x_i\, G_i{}^{0'\,\theta}$$

Для бинарной системы $A_{1-x}B_x$ уровень отсчета: $(1-x)\cdot\mu_A{}^{0,\,\alpha} + x\cdot\mu_B{}^{0,\,\beta}$

Параметр стабильности для компонента A: $\Delta G_A{}^{\alpha\text{->}\,\theta} = \mu_A{}^{0,\,\theta} - \mu_A{}^{0,\,\alpha}$

Параметр стабильности для компонента B: $\Delta G_B{}^{\beta\text{->}\,\theta} = \mu_B{}^{0,\,\theta} - \mu_B{}^{0,\,\beta}$

- Конфигурационная энтропия

$$^{\mathrm{cnf}}S_m{}^{\theta} = -R\sum_{i=1}^{n} x_i\, ln x_i$$

Избыточная энергия

Полиномиальные модели

$G_{ex} = (1-x)\cdot x\cdot(g_0 + g_1x + g_2x^2 + \ldots)$, $g_n = g_{n0} + g_{n1}T + g_{n2}T^{-2} + \ldots$,

где g_i – параметры взаимодействия

Все $g_n = 0$ - идеальное поведение, регулярный раствор - $g_{00} \neq 0$,

квазирегулярный – g_{00}, $g_{01} \neq 0$, субрегулярный g_{00}, $g_{10} \neq 0$,

атермальный - $g_{01} \neq 0$.

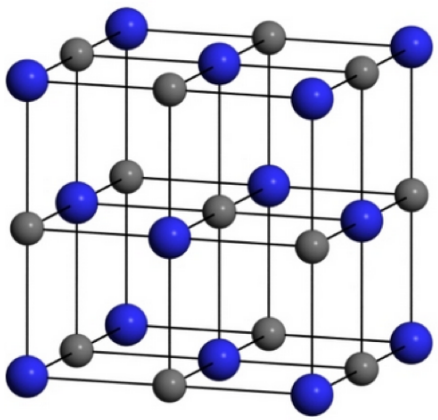
Модель Редлиха – Кистера

$$^{E}G_m = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j L_{ij} \qquad L_{ij} = \sum_{\nu=0}^{k} (x_i - x_j)^{\nu} \cdot {}^{\nu}L_{ij}$$

Рекомендуется для использования при моделировании сплавов:

- простота экстраполяции на многокомпонентные системы

Метод подрешеток



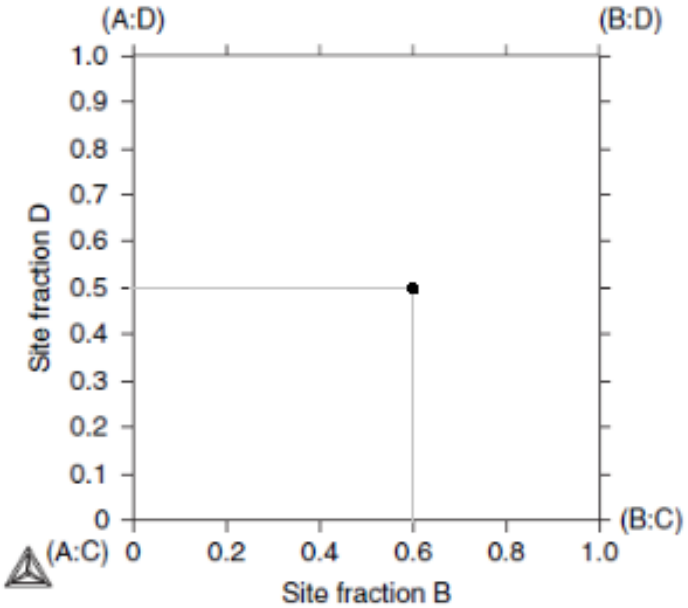
- Атомы в кристаллических соединениях находятся в определенных кристаллических решетках
- Решеток может быть несколько
- В одной или нескольких подрешетках основные атомы могут быть замещены другими
- Впервые применено для растворов солей, применяется для керамики, интерметаллидов и междоузельных растворов

$A_mC_n + B_mD_n = A_mD_n + B_mC_n$, или NaCl + KBr = NaBr + KCl

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + n_D}$$

$$Y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$Z_A = \frac{n_A/a}{n_A/a + n_B/b}$$



Энергия Гиббса в методе подрешеток

- Энергия Гиббса $$G_m = \sum_i \sum_j y'_i y''_j {}^{\circ}G_{i:j} + {}^{phys}G_m + RT\left(m\sum_i y'_i \ln(y'_i) + n\sum_j y''_j \ln(y''_j)\right) + {}^{E}G_m$$
- Уровень отсчета $${}^{srf}G_m = y'_A y''_C {}^{\circ}G_{A:C} + y'_A y''_D {}^{\circ}G_{A:D} + y'_B y''_C {}^{\circ}G_{B:C} + y'_B y''_D {}^{\circ}G_{B:D}$$
- Конфигурационная энтропия $${}^{cnf}S_m = -R\{m[y'_A \ln(y'_A) + y'_B \ln(y'_B)] + n[y''_C \ln(y''_C) + y''_D \ln(y''_D)]\}$$
- Избыточная энергия Гиббса

$${}^{E}G_m = y'_A y'_B y''_C L_{AB:C} + y'_A y'_B y''_D L_{AB:D} + y'_A y''_C y''_D L_{A:CD} + y'_B y''_C y''_D L_{B:CD} + y'_A y'_B y''_C y''_D L_{AB:CD}$$

- Бинарные параметры взаимодействия $$L_{AB:C} = \sum_{\nu=0}^{n} (y'_A - y'_B)^{\nu} \cdot {}^{\nu}L_{AB:C}$$
- Взаимный параметр $$L_{AB:CD} = {}^{0}L_{AB:CD} + (y'_A - y'_B)\cdot {}^{1}L_{AB:CD} + (y''_C - y''_D)\cdot {}^{2}L_{AB:CD}$$

Обычно применяется не более двух концентрационных термов, и рекомендуется избавляться от концентрационной зависимости во взаимном параметре.

Пример 1: MgO-CaO

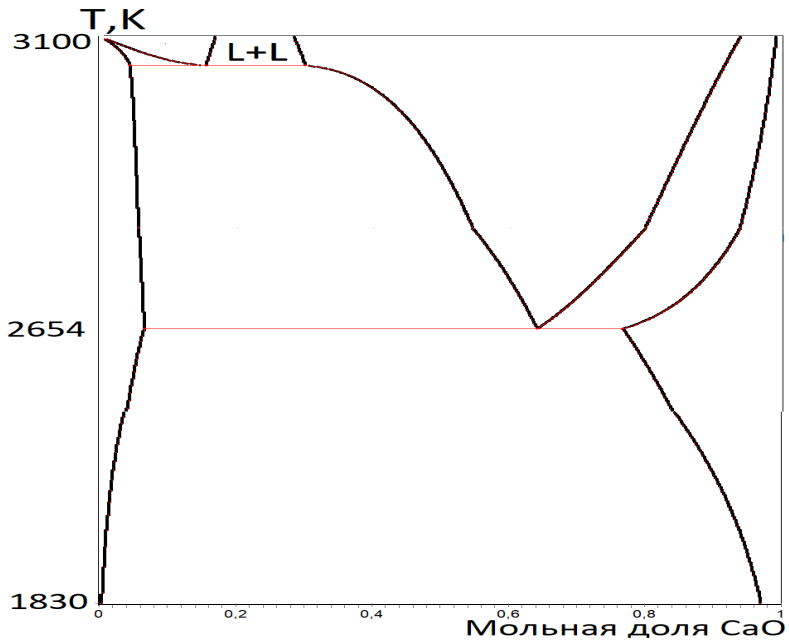
- Жидкая и твердая фазы описываются моделью с двумя подрешетками
- Простейший случай, доли компонентов y_{Mg} и y_{Ca} совпадают с долями x_{MgO} и x_{CaO}
- Анионная подрешетка занята ионами O^{2-}, катионная – Mg^{2+} и Ca^{2+} (структура NaCl)
- Энергия Гиббса:

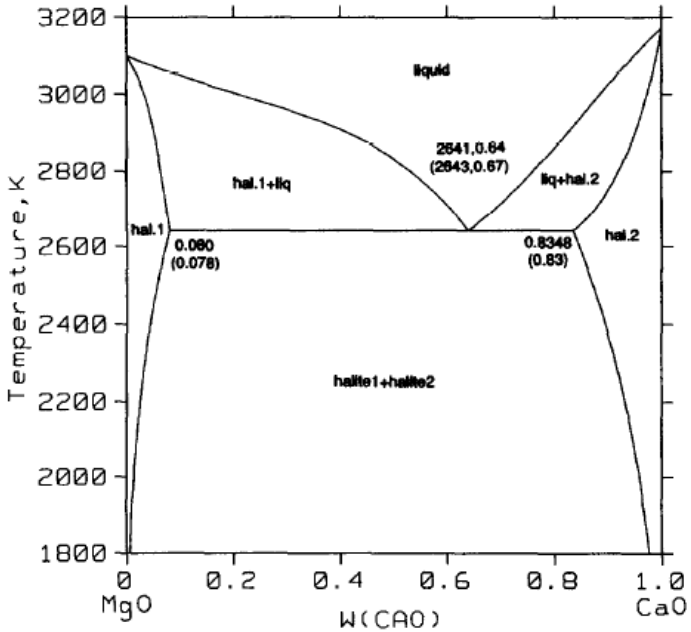
$$G_m = y_{Ca}{}^0G_{Ca} + y_{Mg}{}^0G_{Mg} + RT(y_{Ca}\ln y_{Ca}+y_{Mg}\ln y_{Mg})+{}^EG_m$$

$${}^EG_m{}^{solid} = y_{Ca}y_{Mg}[104388-19.107T-13995.2(y_{Ca}-y_{Mg})]$$

$${}^EG_m{}^{liquid} = y_{Ca}y_{Mg}[9176.7-40033.5(y_{Ca}-y_{Mg})]$$

Пример 1: MgO-CaO

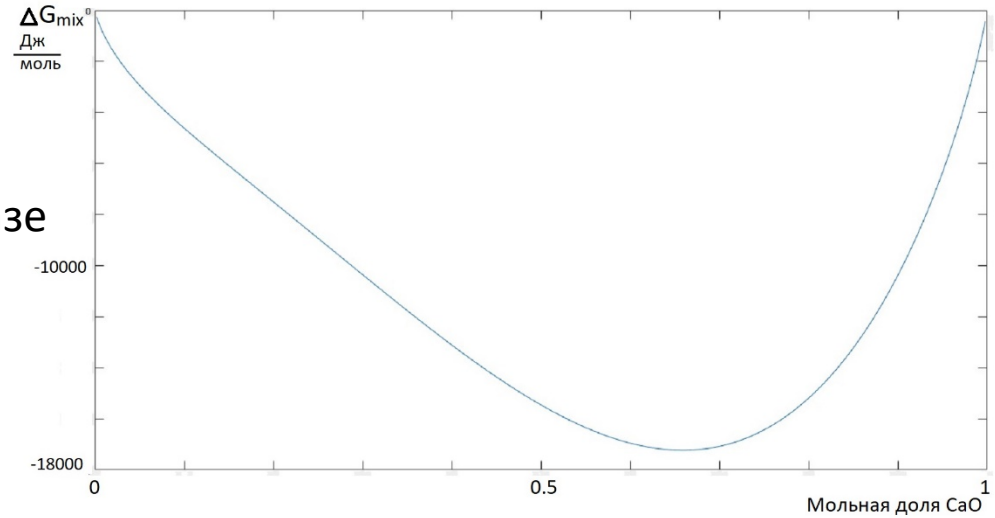




Рассчитанное в PhDi по литературным данным

Представленное в литературе[Hil1989]

Причина расслаивания в жидкой фазе



Пример 2:Mo-C

- Растворы с вакансиями (карбиды, бориды, нитриды и т.д.)
- Атомы неметаллов частично занимают подрешетку междоузлий

$$y_{\mathrm{Va}}^{(s)} = \frac{N^{(s)} - \sum_i N_i^{(s)}}{N^{(s)}} = 1 - \sum_{i \neq \mathrm{Va}} y_i$$

- Вакансии представляются как реальный компонент(μ_{va} = 0)
- Пример – система Mo-C: Mo(C,Va) [And1986]
- Фазы bcc, Mo_2C, $MoC_{(1-x)}$, MoC(η) - нестехиометричны и описываются моделью с 2 подрешетками$(Mo)_a(C,Va)_c$
  - $y_C = (a/c)x_C/(1-x_C)$, $y_C+y_{Va}=1$,
  - a:c – соотношение между подрешетками
- MoC(shp) – стехиометрична

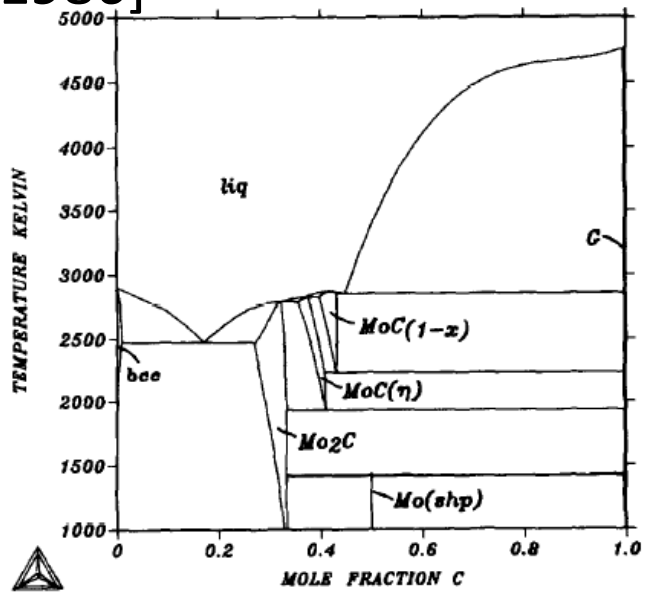


FIG. 4
Complete Mo-C phase diagram.

Пример 3: Al-Mg

Соединения с 3 и более подрешетками

- Схожий вид, но больше параметров
- Обычно используется лишь несколько
- В основном все параметры включены

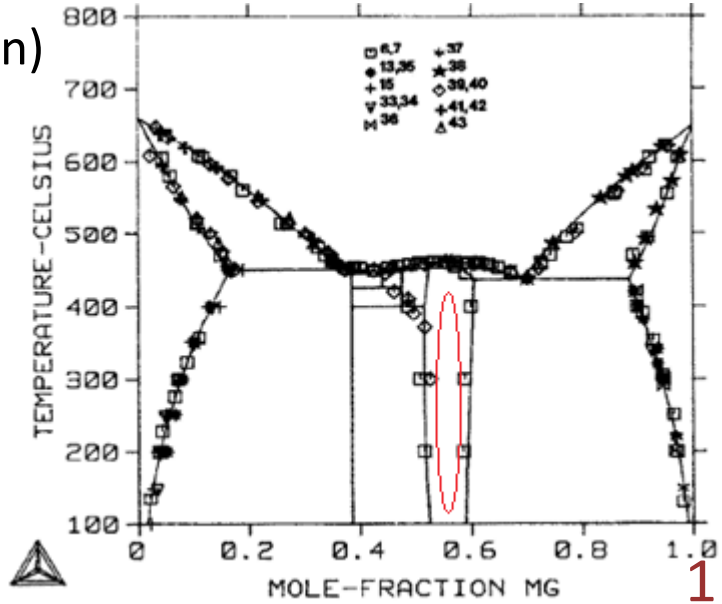
в конфигурационную часть

- Пример – система Al-Mg[Sau1989]
  - L, bcc и hcp описываются полиномиальными моделями
  - 4 подрешетки у γ-фазы (структура α-Mn)
  - Идеальный раствор

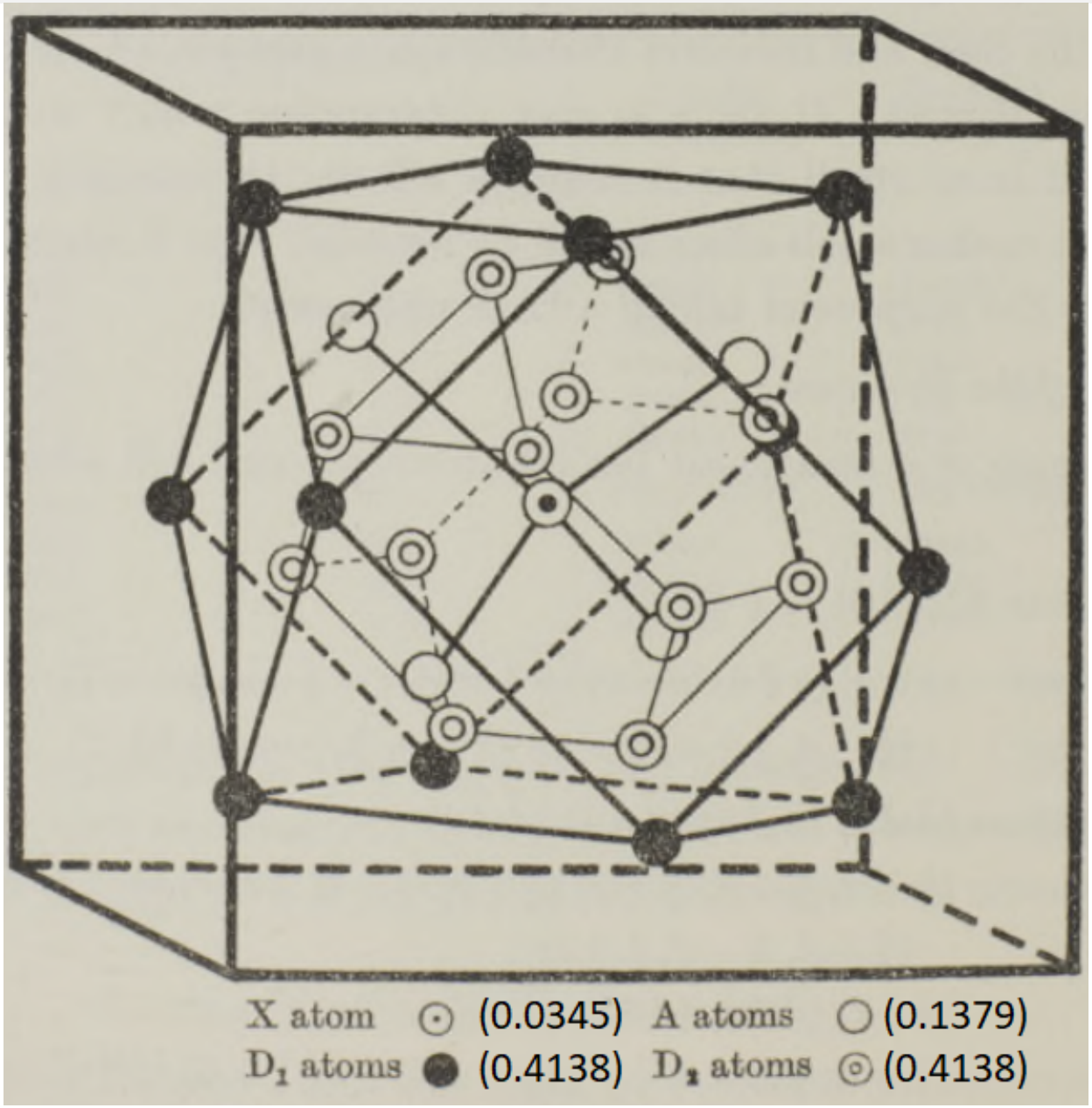
$$
\begin{aligned}
{}^{E}G_m = & \sum_i \sum_j \sum_k \sum_{l>i} y_i' y_j'' y_k''' y_l' L_{i,l:j:k} \\
& + \sum_i \sum_j \sum_k \sum_{l>j} y_i' y_j'' y_k''' y_l'' L_{i:j,l:k} \\
& + \sum_i \sum_j \sum_k \sum_{l>k} y_i' y_j'' y_k''' y_l''' L_{i:j:k,l} \\
& + \sum_i \sum_j \sum_k \sum_{l>k} \sum_{m>i} y_i' y_j'' y_k''' y_l' y_m' L_{i,l,m:j:k} + \cdots \\
& + \sum_i \sum_j \sum_k \sum_{l>k} \sum_{m>j} y_i' y_j'' y_k''' y_l' y_m'' L_{i,l:j,m:k} + \cdots
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma} = & \; y_{Mg}^{I} \cdot y_{Mg}^{II} \cdot y_{Al}^{III} \cdot y_{Al}^{IV} \cdot \Delta G(Mg:Mg:Al:Al) + y_{Mg}^{I} \cdot y_{Mg}^{II} \cdot y_{Al}^{III} \cdot y_{Mg}^{IV} \cdot \Delta G(Mg:Mg:Al:Mg) \\
& + y_{Mg}^{I} \cdot y_{Mg}^{II} \cdot y_{Mg}^{III} \cdot y_{Al}^{IV} \cdot \Delta G(Mg:Mg:Mg:Al) + y_{Mg}^{I} \cdot y_{Mg}^{II} \cdot y_{Mg}^{III} \cdot y_{Mg}^{IV} \cdot \Delta G(Mg:Mg:Mg:Mg) \\
& - T \Delta S_{mix}^{ideal}
\end{aligned}
$$

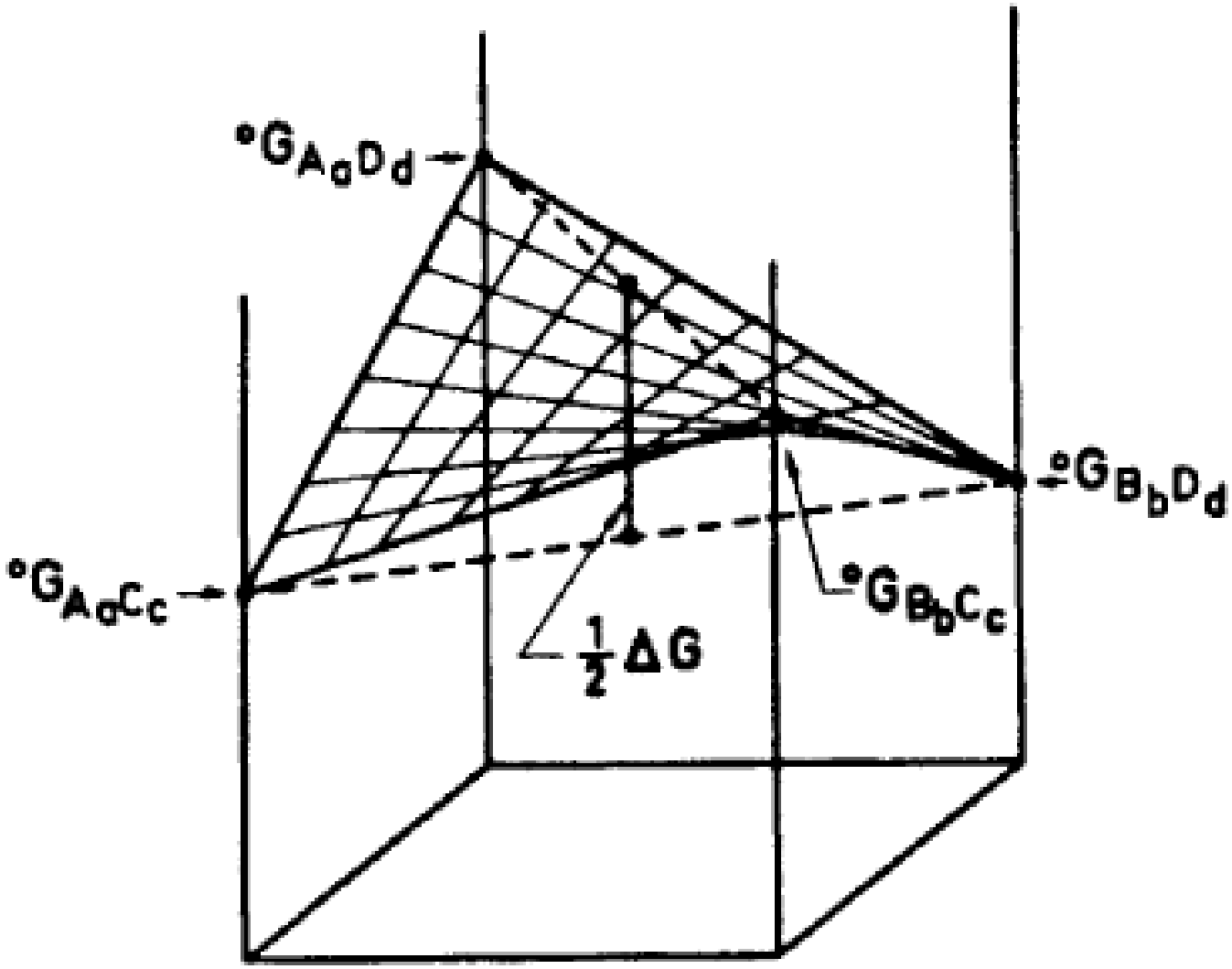
$$
\Delta S_{mix}^{ideal} = R \sum_i N^i \sum_j y_j^i \ln(y_j^i)
$$



Спасибо за внимание!



[1927Brad]


°G$_{A_aD_d}$
°G$_{B_bD_d}$
°G$_{A_aC_c}$
°G$_{B_bC_c}$
$\frac{1}{2}\Delta G$

Метод подрешеток

- Возможность учитывать симметрию, дефекты, вакансии.
- используется при описании расплавов солей, керамики,

интерметаллидов и др. (междоузельные растворы: Fe-V-C, решетка Fe-V, и решетка ее междоузлий с C и Va, Mo-C,Va)

Пересчет мольных долей

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + n_D} \quad Y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad Z_A = \frac{n_A/a}{n_A/a + n_B/b}$$

Для соединения$(A_a,B_b)(C_c,D_d)$

Энергия Гиббса для $(A, B,\ldots)_m(U, V, \ldots)_n$ в методе подрешеток

$$G_m = \sum_i \sum_j y_i' y_j'' {}^{\circ}G_{i:j} + {}^{phys}G_m + RT\left(m \sum_i y_i' \ln(y_i') + n \sum_j y_j'' \ln(y_j'')\right) + {}^{E}G_m$$