

УДК 669.27:527.312:519

©1995

О ПРИРОДЕ АНОМАЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ Al-Si

А.Н. Чичко, Н.П. Юркевич, В.Ф. Соболев

Белорусская государственная политехническая академия, Минск
(Поступила в Редакцию 29 июня 1994 г.
В окончательной редакции 29 декабря 1994 г.)

Предложен новый подход к рассмотрению аномалий свойств расплавов, основанный на анализе химической связи компонентов. С помощью термодинамического потенциала проведены расчеты температур, соответствующих аномалиям плотности Al-Si сплавов. Получено удовлетворительное согласование экспериментальных и расчетных данных.

Одной из фундаментальных задач теории сплавов является задача исследования природы аномалий свойств расплавов, которые наблюдаются на электросопротивлении, магнитной восприимчивости, вязкости при изменении температуры [1]. Природа этих аномалий еще во многом нераскрыта [2], несмотря на огромный практический и теоретический интерес, связанный с развитием термоскоростных методов обработки расплавов [3]. В последние годы все больший интерес вызывает идея использования моделей электронного строения для объяснения и оценки свойств расплавов [4]. Однако неизученность физической картины процессов, протекающих в расплавах, сдерживает развитие математического аппарата применительно к оценке аномалий свойств.

На основе изучения взаимосвязей типа «характеристики жидкого состояния — характеристики жидко-твердого состояния — характеристики электронного строения компонентов сплава» [5-7] было сформулировано предположение, что причиной аномального изменения свойств является изменение химической связи атомов компонентов расплава, сопровождающееся переносом заряда в областях контакта. При этом реализуется донорно-акцепторная связь, что подтверждается данными по рентгенофотоэлектронным спектрам сплавов системы Al-Si [8].

Целью настоящей работы является развитие нового подхода к оценке аномалий свойств расплавов на основе учета химической связи атомов компонентов сплава.

В качестве объекта для исследования были выбраны Al-Si сплавы, имеющие в твердом состоянии структуру, образованную из α -твердого раствора и пластинок Si ($\alpha + \text{Si}$). Были изучены следующие составы: Al+0.2%(mass.)Si, Al+0.4%Si, Al+0.6%Si, Al+0.8%Si, Al+1.0%Si, Al+1.2%Si (структуры α — твердого раствора); Al+5.0%Si, Al+6.0%Si,

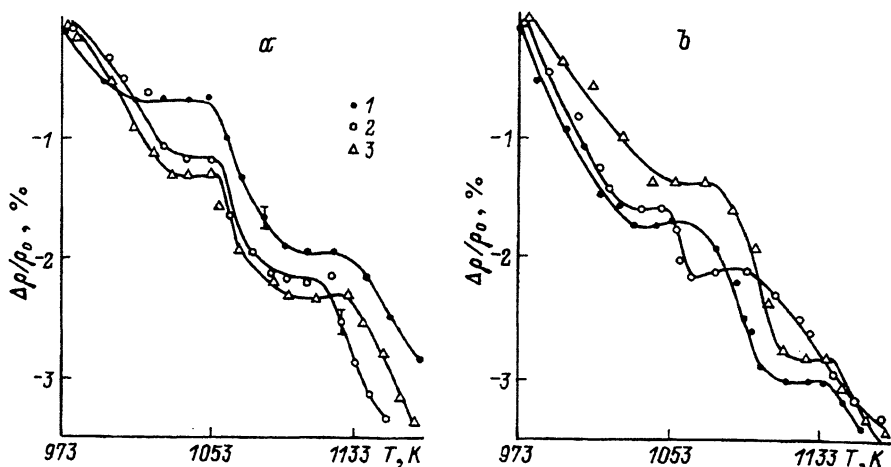


Рис. 1. Зависимость плотности расплавов от температуры.

a) 1 — Al+0.2%Si, 2 — Al+0.4%Si, 3 — Al+0.6%Si; б) 1 — Al+0.8%Si, 2 — Al+1.0%Si, 3 — Al+1.2%Si.

Al+8.0%Si, Al+10.0%Si, Al+11.0%Si, Al+12.0%Si (структуры α +Si). Для всех перечисленных составов экспериментально измеряли плотность расплавов (метод проникающего γ -излучения) и кривые охлаждения (метод термического анализа). На основе кривых охлаждения по методу [9] определяли скорость роста зародышей α -твердого раствора и эвтектики, по которым строили зависимости $v^{\max} = f(T)$, где v^{\max} — максимальная скорость роста твердой фазы для интервала кристаллизации, T — температура жидкого состояния расплава (перегрев).

На рис. 1,2 представлены данные по измеренным свойствам сплавов, имеющим в твердом состоянии структуру α -твердого раствора. Из рис. 1,2 можно видеть, что плотность и скорость роста твердой

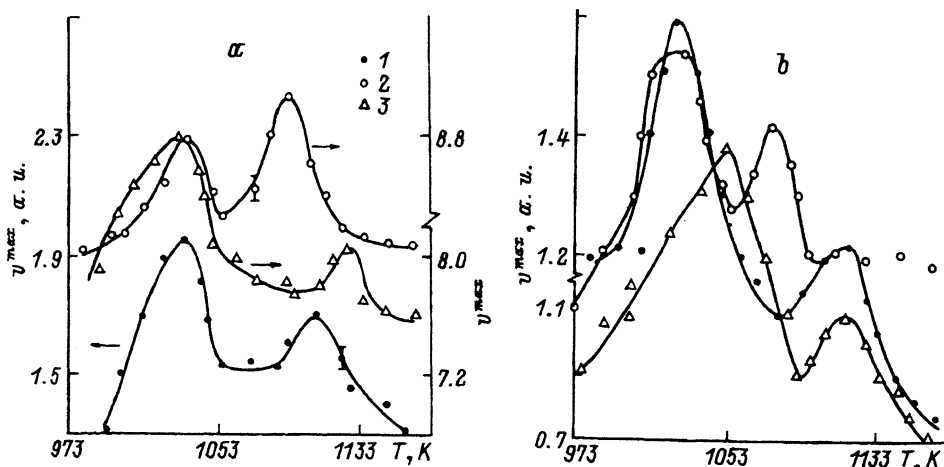


Рис. 2. Зависимость максимальной линейной скорости роста твердой фазы сплавов от температуры расплава.

a) 1 — Al+0.2%Si, 2 — Al+0.4%Si, 3 — Al+0.6%Si; б) 1 — Al+0.8%Si, 2 — Al+1.0%Si, 3 — Al+1.2%Si.

фазы изменяются аномально в зависимости от температуры расплава, причем в зависимости от соотношения концентраций атомов Si и Al температурный интервал аномалий сдвигается как в сторону увеличения, так и уменьшения температур. Аналогичные результаты были получены для других сплавов. Для эвтетико-содержащих Al-Si сплавов (8–12%Si) эти результаты согласуются с данными по вязкости [10].

Для объяснения аномалий плотности и параметров кристаллизации от температуры расплава предлагается новый подход к оценке температур, соответствующих аномальному изменению свойств. Сущность этого подхода сводится к оценке химической связи разноименных атомов расплава в зависимости от температуры. Рассмотрим этот подход применительно к сплавам Al-Si. Предположим, что в расплавах Al-Si существует два типа химической связи $Al^D Si^A$, $Al^{2D} Si^{2A}$ (D — элемент — донор, A — акцептор). Эта связь имеет донорно-акцепторный характер и возникает в переходных слоях атомов Al и Si. Допустим, что термодинамический потенциал сплава, содержащего области с химической связью, имеет вид

$$F_{СП}^m(x, T) = (1 - x - ks)F_i + (x - ks)F_j + ks(F_{N_1} + F_{N_2}) + RT \times \\ \times \left[(1 - x - ks) \ln(1 - x - ks) + (x - ks) \ln(x - ks) + 2ks \ln(ks) \right] + L^m(1 - x - ks)(x - ks), \quad (1)$$

где $L^m = a - pT$ — параметр взаимодействия атомов i и j ; ks — доля контактных состояний межфазного пространства эвтектики;

$$p = (1 - x - ks)S_i(T) + (x - ks)S_j(T) + ks[S_{N_1}(T) + S_{N_2}(T)],$$

F_{N_1} , F_{N_2} — термодинамические потенциалы Гиббса атомов i и j в переходных слоях. Применительно к системе Al-Si потенциал (1) включает характеристику контактных состояний атомов Al и Si (ks), а также параметр взаимодействия (L^m), расписанный в приближении Моргулеса [11], в котором учтена доля новых электронных состояний (ks) и энтропийный член, связанный с их появлением в сплаве ($ks[S_{N_1}(T) + S_{N_2}(T)]$). При рассмотрении системы Al-Si доля поверхностных состояний (ks) моделировалась в предположении, что атомы кремния неоднородно распределены в расплаве, с учетом чего $ks = bx_{si}$ (где x_{si} — объемная доля кремния). Применяя потенциал (1) к двум фазовым областям системы, разделенным точкой леотектики 0.0165% при температуре эвтектического превращения 850 К, мы определили параметры взаимодействия атомов Al и Si. Для различных вариантов взаимного положения потенциалов $F_{\alpha}(x, T)$ (твердый раствор) и $F(x, T)$ (эвтектика Al-Si) были определены оптимальные значения $b_{\alpha} = 0.5$ и $b = 0.001$, а также определен основной параметр (a), входящий в L^m ($a_{\alpha} = 84170.06$ Дж/моль, $a = 54811.715$ Дж/моль). Потенциал Гиббса для сплава, в переходных слоях атомов которого образуется химическая связь типа $Al^D Si^A$, имел вид

$$F(x, T) = (1 - x - ks)F_{Al}(T) + (x - ks)F_{Si}(T) + ks[F_{Al^D}(T) + F_{Si^A}(T)] + \\ + RT \left[(1 - x - ks) \ln(1 - x - ks) + (x - ks) \ln(x - ks) + 2ks \ln(ks) \right] + \\ + L^m(1 - x - ks)(x - ks), \quad (2)$$

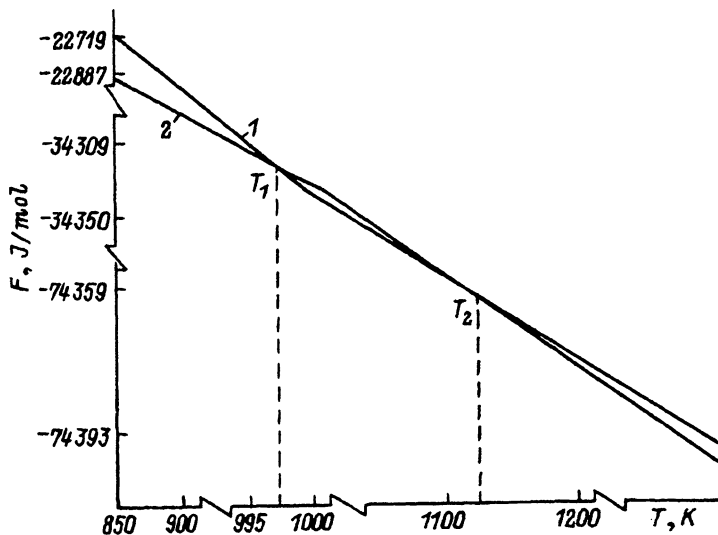


Рис. 3. Зависимость термодинамического потенциала F от температуры для сплава $\text{Al}+0.4\%\text{Si}$ с различным типом химической связи атомов Al и Si .
 1 — $\text{Al}^{2D}\text{Si}^{2A}$, 2 — Al^DSi^A . Отмечены критические температуры $T_1 = 999\text{ K}$ и $T_2 = 1137\text{ K}$.

Экспериментальные и расчетные температуры
 (2 критические точки) аномалий плотности расплавов Al-Si

$\text{Si},\%$	$T, \text{ K}$	$T, \text{ K}$	Ошибка, %
0.2	1033 ± 20	999.98	3
	1113 ± 20	1135.49	2
0.4	1045 ± 20	999.99	4
	1093 ± 20	1137.78	4
0.6	1040 ± 20	1000.0	4
	1113 ± 20	1139.09	2
0.8	1040 ± 20	999.97	4
	1123 ± 10	1139.08	1
1.0	1023 ± 20	999.97	2
	1080 ± 25	1140.65	5
1.2	1058 ± 15	1000.01	5
	1118 ± 15	1141.19	2
5.0	952 ± 12	991.09	4
	1158 ± 15	1157.54	0.01
6.5	950 ± 10	990.97	4
	1173 ± 15	1157.54	1
8.0	970 ± 20	990.80	2
	1122 ± 18	1156.96	3
10.0	967 ± 27	990.85	2
	1134 ± 20	1156.6	2
11.0	970 ± 20	990.82	2
	1127 ± 13	1156.22	3
12.0	1000 ± 20	990.86	1
	1206 ± 26	1155.84	4

Аналогичная форма потенциала строилась для сплава с химической связью $Al^{2D}Si^{2A}$. При определении потенциалов F_{Al^D} , F_{Si^A} , $F_{Al^{2D}}$, $F_{Si^{2A}}$ предполагалось, что энтальпия и энтропия атомов Al и Si, вступивших в химическую связь, в межфазном слое близки по свойствам элементам с соответствующими конфигурациями $s^2p^0(Mg) \rightarrow s^2p^0(Al^D)$ и $s^2p^3(P) \rightarrow s^2p^3(Si^D)$, $s^1(Na) \rightarrow s^1(Al^{2D})$ и $s^2p^4(S) \rightarrow s^2p^4(Si^{2D})$.

В результате проведенных расчетов было установлено, что в области $T = 850-1500\text{ K}$ для всех изученных сплавов потенциалы $F(x, T)$ (2) с химическими связями $Al^D Si^A$ и $Al^{2D} Si^{2A}$ имеют два пересечения T_1 и T_2 (рис. 3). При этом в области $T < T_1$ и $T > T_2$ наиболее энергетически выгодно образование областей с химической связью типа $Al^D Si^A$, а при $T_1 < T < T_2$ — $Al^{2D} Si^{2A}$, о чем свидетельствуют относительные положения линий $F(x, T)$. При $T = T_1$ и $T = T_2$ наблюдается равенство потенциалов (2), что позволяет ожидать при этих температурах изменения характера химической связи. Как видно из таблицы, отклонение расчетной температуры аномального изменения плотности от экспериментальной не превышает 5%, что свидетельствует о возможности применения потенциала (2) для описания аномалий свойств расплавов Al-Si. Это позволяет с новых позиций взглянуть на аномалии свойств расплавов и предположить, что эти аномалии являются следствием электронных переходов атомов расплава.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что причиной аномального изменения свойств расплавов Al-Si является изменение химической связи между атомами Al и Si в переходных слоях вследствие переходов $Al^D Si^A \rightleftharpoons Al^{2D} Si^{2A}$. Это открывает новые возможности для привлечения электронных моделей к объяснению аномалий в свойствах расплавов.

В заключение хотим поблагодарить Международный Фонд Дж. Сороса за материальную поддержку, оказанную работам данного направления.

Список литературы

- [1] Дутчак Я.И., Дутчак З.А. Изв. вузов. Чер. металлургия, 5,23 (1985).
- [2] Ухов В.Ф., Ватолин Н.А., Гельчинский Б.Р. Межчастичное взаимодействие в жидких металлах. М. (1979), 195 с.
- [3] Крушенко Г.Г., Шпаков В.И., Никитин В.И. Металлы, 4, 204 (1977).
- [4] Регель А.Р., Глазов В.М. Физические свойства электронных расплавов. М. (1980), 296 с.
- [5] Чичко А.Н. ДАН РБ 37, 6, 345 (1993).
- [6] Чичко А.Н., Юркевич Н.П. ФТТ 35, 1, 164 (1993).
- [7] Chichko A.N. XIX Symp. naukowe wydzialu oldewnictwa. Krakow (1993). P. 8-14.
- [8] Чичко А.Н., Юркевич Н.П. ФТТ 36, 3, 785 (1994).
- [9] Чичко А.Н., Юркевич Н.П. Металлы, 4, 123 (1993).
- [10] Кисунько В.З., Новохатский И.А., Погорелов А.И. Литейн. пр-во 11, 10 (1986).
- [11] Термодинамическое моделирование в геологии / Под ред. И. Кармайкла, Х.М. Ойгстера (1992), 531 с.