

ХЕМОИНФОРМАТИКА И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 544.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ Bi–Ga–Zn

© 2023 г. В. А. Лысенко^{a,*}^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: vallys2@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.03.2022 г.

После доработки 07.06.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

На базе имеющейся экспериментальной информации построена термодинамическая модель жидкой фазы системы Bi–Ga–Zn. Используя эту модель, а также известные в литературе термодинамические модели других фаз этой системы определены координаты невариантных точек системы Bi–Ga–Zn и проекция ее поверхности ликвидуса. Рассчитано политермическое сечение фазовой диаграммы этой системы для составов $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Zn}} = 1$, а также изотермическое сечение при 573 К.

Ключевые слова: система Bi–Ga–Zn, фазовые диаграммы, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S004445372301020X, **EDN:** BCKJZI

Система Bi–Ga–Zn является подсистемой системы Bi–Sn–Zn–Ga, сплавы которой перспективны как для использования в солнечных электростанциях концентрирующего типа (Concentrated solar power) в качестве высокотемпературных теплоносителей [1–3], так и для использования в электронике в качестве экологически чистых бессвинцовых припоев (Lead-free soldering) [4].

Для эксплуатации таких сплавов необходимо детальное знание фазовых равновесий в системе Bi–Sn–Zn–Ga, что, в свою очередь, требует знания термодинамических моделей (аналитических выражений для энергий Гиббса) всех существующих в этой системе фаз, включая фазы ее подсистемы Bi–Ga–Zn.

Термодинамическое моделирование системы Bi–Ga–Zn до настоящего времени не проводилось. Экспериментальное исследование термодинамических свойств жидкости и фазовых равновесий в этой системе проведено в работах [5, 6]. В работе [5] методом высокотемпературной калориметрии определены величины интегральной энтальпии смешения тройных жидких сплавов при 660–873 К, а также оценены границы области расслоения жидкости при 660–773 К. В работе [6] методом электродвижущих сил (ЭДС) для 33 сплавов в интервале температур 623–1123 К определены величины активности цинка в жидкой фазе и температуры фазовых переходов, связанных с появлением расслоения в жидкости с последующим выделением цинка. Тройные соединения в системе Bi–Ga–Zn по данным [5, 6] отсутствуют.

В нашей работе на базе имеющейся экспериментальной информации была построена термодинамическая модель тройной жидкой фазы, после чего были рассчитаны сечения фазовой диаграммы системы Bi–Ga–Zn и проекция ее поверхности ликвидуса.

СИСТЕМЫ Bi–Ga, Bi–Zn И Ga–Zn

Фазовая диаграмма системы Bi–Ga по данным [7] характеризуется наличием двух невариантных равновесий: эвтектики $L(x_{\text{Ga}} = 0.999) = \text{Bi} + \text{Ga}$ при 302.8 К и монотектики $L_1(x_{\text{Ga}} = 0.341) = L_2(x_{\text{Ga}} = 0.879) + \text{Bi}$ при 494.9 К. Верхняя критическая точка купола расслаивания жидкости соответствует температуре 530.2 К и составу $x_{\text{Ga}} = 0.673$.

В системе Bi–Zn по данным [8, 9] помимо жидкости существуют твердые растворы на основе висмута (ромбоэдрическая структура) и цинка (гексагональная структура). Фазовая диаграмма Bi–Zn характеризуется наличием эвтектики $L(x_{\text{Zn}} = 0.081) = (\text{Bi})(x_{\text{Zn}} = 0.016) + (\text{Zn})(x_{\text{Zn}} = 0.999)$ при 527.7 К и монотектики $L_2(x_{\text{Zn}} = 0.992) = L_1(x_{\text{Zn}} = 0.374) + (\text{Zn})(x_{\text{Zn}} = 0.996)$ при 691.4 К. Верхняя критическая точка купола расслаивания жидкости имеет координаты $T = 853.0$ К, $x_{\text{Zn}} = 0.87$.

В системе Ga–Zn по данным [10] существуют жидкая фаза и твердый раствор на основе гексагонального цинка. Единственным невариантным равновесием является эвтектика $L(x_{\text{Zn}} = 0.039) = \text{Ga} + (\text{Zn})(x_{\text{Zn}} = 0.993)$ при 297.8 К.

Обзор имеющихся экспериментальных данных о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в системах Bi–Ga, Bi–Zn и Ga–Zn дан в работах [8–14]. Термодинамическое моделирование этих систем проведено в [7–10, 15, 16]. В нашей работе для термодинамического описания фаз бинарных подсистем системы Bi–Ga–Zn использовали параметры, полученные в [7] (Bi–Ga), [8, 9] (Bi–Zn) и [10] (Ga–Zn).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФАЗ СИСТЕМЫ Bi–Ga–Zn

Для описания мольной энергии Гиббса жидкой фазы и твердых растворов на основе чистых компонентов использовалась формула:

$$G_m^{\phi} = \sum_{k=1}^3 x_k G_k^{\phi\phi} + RT \sum_{k=1}^3 x_k \ln x_k + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 x_i x_j \sum_{n \geq 0} L_{ij}^{n,\phi} (x_i - x_j)^n + x_1 x_2 x_3 \sum_{i,j,k \geq 0} L_{ijk}^{\phi} (x_1 - x_2)^i (x_1 - x_3)^j (x_2 - x_3)^k, \quad (1)$$

где ϕ обозначает физическое состояние раствора (жидкость или твердый раствор на основе цинка (гексагональная структура) или висмута (ромбоэдрическая структура)); $G_k^{\phi\phi}$ – энергии Гиббса чистых компонентов (для функций $G_k^{\phi\phi}$ использовали выражения, приведенные в версии 4.4. базы данных SGTE для чистых элементов [17]); x_k – мольные доли компонентов в растворе ($k = 1, 2, 3$ соответствует Bi, Ga, Zn); R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; $L_{ij}^{n,\phi}$ – параметры, описывающие избыточную энергию Гиббса раствора ϕ в бинарных подсистемах Bi–Ga–Zn; L_{ijk}^{ϕ} – параметры, описывающие избыточную энергию Гиббса тройных растворов (соответствующие этим параметрам функции $(x_1 - x_2)^i (x_1 - x_3)^j (x_2 - x_3)^k$ были использованы с целью распространить на тройные растворы формализм Редлиха–Кистера [18], то есть использование функций $(x_i - x_j)^n$ для описания избыточной энергии Гиббса бинарных растворов).

Параметры $L_{ij}^{n,\phi}$ взяты из термодинамических описаний бинарных подсистем Bi–Ga–Zn [7–10], а параметры L_{ijk}^{ϕ} определяли путем минимизации целевой функции:

$$F(\mathbf{P}) = \sum_i \omega_i^2 (T_i(\mathbf{P}) - T_i^*)^2 + \sum_j \omega_j^2 (x_j(\mathbf{P}) - x_j^*)^2 + \sum_k \omega_k^2 (Z_k(\mathbf{P}) - Z_k^*)^2, \quad (2)$$

где символом $\mathbf{P}$ обозначен определяемый набор параметров; T_i^* , x_j^* , Z_k^* – экспериментальные величины температур фазовых равновесий, составов фаз в равновесии и термодинамических функций фаз; $T_i(\mathbf{P})$, $x_j(\mathbf{P})$, $Z_k(\mathbf{P})$ – соответствующие T_i^* , x_j^* , Z_k^* расчетные величины; ω_i , ω_j , ω_k – весовые множители, которые принимали равными обратной величине погрешности определения T_i^* , x_j^* , Z_k^* .

Для нахождения $Z_k(\mathbf{P})$ использовали аналитические выражения для энергий Гиббса фаз и хорошо известные соотношения термодинамики. Величины $T_i(\mathbf{P})$ и $x_j(\mathbf{P})$ находили, решая систему нелинейных уравнений, следующую из условия равновесия фаз [19, 20].

Для нахождения параметров использовали следующую экспериментальную информацию:

1. Величины интегральной энтальпии смешения тройных жидких сплавов, определенные при 873, 773, 723 и 660 К для составов, расположенных на сечении $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}} = 1 : 1$ [5].
2. Величины активности цинка в жидких сплавах Bi–Ga–Zn при 700 К и 1100 К для 33 составов, расположенных на сечениях $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}} = 1 : 3$, $1 : 1$, $3 : 1$ и $0.85 : 0.15$ [6].
3. Величины x_{Zn} на границах области расслоения жидкости при 773, 723 и 660 К [5].
4. Температуры фазовых переходов, определенные в [6] методом ЭДС для 33 сплавов.

Минимизацию функции (2) проводили методом Марквардта [21]. В результате оптимизации получен следующий набор параметров (в Дж/моль; тройные параметры твердых растворов были приняты равными нулю):

$$\begin{aligned} L_{000}^L &= -5334, & L_{100}^L &= -7482, & L_{010}^L &= -13594, \\ L_{200}^L &= -17709, & L_{030}^L &= -20880, & L_{003}^L &= 13605. \end{aligned} \quad (3)$$

Полученный набор параметров описывает экспериментальные величины интегральной энтальпии смешения жидких сплавов ($\Delta_f H^L$) Bi–Ga–Zn [5] со средним абсолютным отклонением (CAO) равным 120 Дж/моль. Сравнение экспериментальных и расчетных величин $\Delta_f H^L$ представлено на рис. 1. Для активности цинка в жидких сплавах расчетное описание экспериментальных данных [6] характеризуется CAO = 0.024 и хорошим согласием с экспериментом (рис. 2, 3). Также хорошо согласуются (CAO = 0.004) расчетные и экспериментальные [5] величины x_{Zn} на границах области несмешиваемости жидкости при 660–773 К (рис. 4).

Отклонение результатов расчета от экспериментальных температур фазовых превращений [6] характеризуется CAO, равным 4.8 К (появление расслоения в жидкой фазе) и 6.0 К (переходы

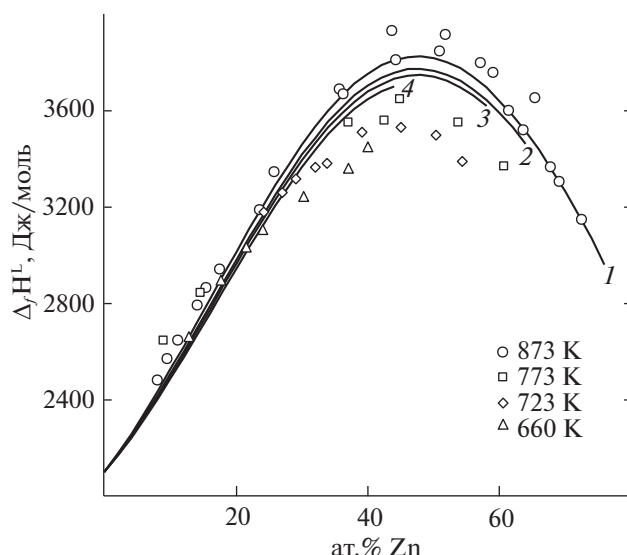


Рис. 1. Сравнение экспериментальных [5] и расчетных (линии 1–4) величин мольной энтальпии образования жидких сплавов Bi–Ga–Zn при 873, 773, 723 и 660 К для составов, расположенных на сечении $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}} = 1$.

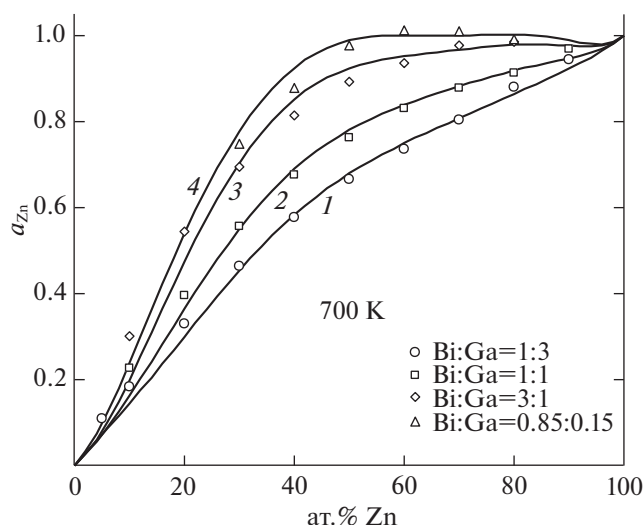


Рис. 2. Рассчитанные величины активности цинка в жидких сплавах Bi–Ga–Zn при 700 К для составов, расположенных на сечениях $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}} = 1:3, 1:1, 3:1, 0.85:0.15$ (линии 1–4) и их сравнение с экспериментальными данными [6].

между фазовыми областями $L' + L''$ и $L' + L'' + (Zn)$, а также $L' + (Zn)$ и $L' + L'' + (Zn)$; символы L' и L'' обозначают соответственно обедненную и обогащенную галлием части расслаивающейся жидкости).

РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Bi–Ga–Zn

Полученные в результате нахождения параметров (3) термодинамические модели всех фаз системы Bi–Ga–Zn использовали для расчета фазовых равновесий посредством минимизации энергии Гиббса системы.

Согласно расчету в системе Bi–Ga–Zn имеется два невариантных равновесия: монотектическое $L' \leftrightarrow L'' + (Bi) + (Zn)$ при 474.1 К (жидкости L', L'' в этом равновесии имеют составы 26.3 ат. % Ga, 14.4 ат. % Zn и 62.3 ат. % Ga, 29.1 ат. % Zn, соответственно) и эвтектическое $L \leftrightarrow (Bi) + (Zn) + Ga$ при 297.7 К (жидкость в этом равновесии имеет состав 96.0 ат. % Ga и 3.8 ат. % Zn).

Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Bi–Ga–Zn приведена на рис. 5, где толстые линии относятся к моновариантным равновесиям, а тонкие линии обозначают изотермы ликвидуса при 473–623 К. Точки, расположенные на пересечении толстых линий, соответствуют невариантным равновесиям, при этом символ E относится к составу жидкости в эвтектическом равновесии, а символы M' и M'' относятся к составу жидкостей L' и L'' в монотектическом равновесии. Символы $(Bi)'$, $(Zn)'$ обозначают области

первичной кристаллизации висмута и цинка из жидкости L' , обедненной галлием; символы $(Bi)''$, $(Zn)''$ – из жидкости L'' , обогащенной галлием; а символы $(Bi)'''$, $(Zn)'''$ – из двухфазной области $L' + L''$.

Рассчитанное политермическое сечение фазовой диаграммы системы Bi–Ga–Zn для составов $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Zn}} = 1$ представлено на рис. 6. Полученная

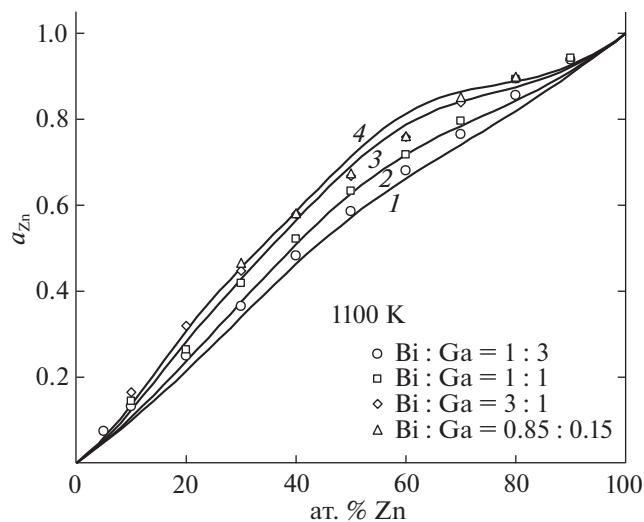


Рис. 3. Рассчитанные величины активности цинка в жидких сплавах Bi–Ga–Zn при 1100 К для составов, расположенных на сечениях $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Ga}} = 1:3, 1:1, 3:1, 0.85:0.15$ (линии 1–4) и их сравнение с экспериментальными данными [6].

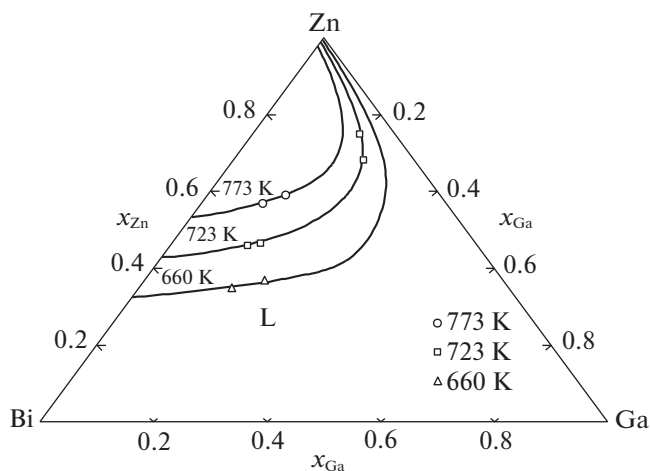


Рис. 4. Рассчитанные области расслоения жидкости при 773, 723 и 660 K и их сравнение с экспериментальными данными [5].

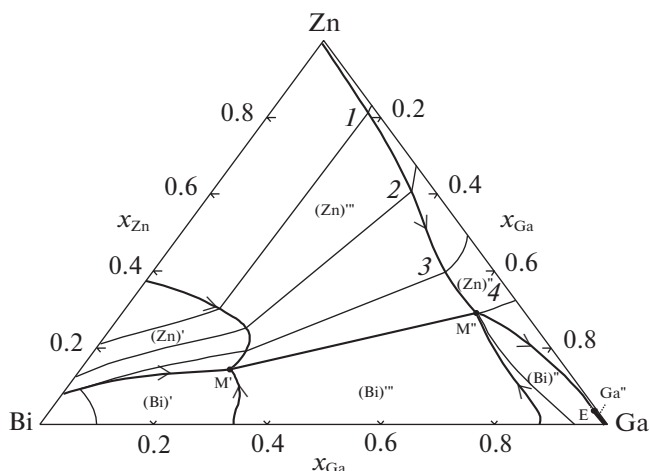


Рис. 5. Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Bi–Ga–Zn; цифрами обозначены изотермы: 623 (1), 573 (2), 523 (3), 473 K (4).

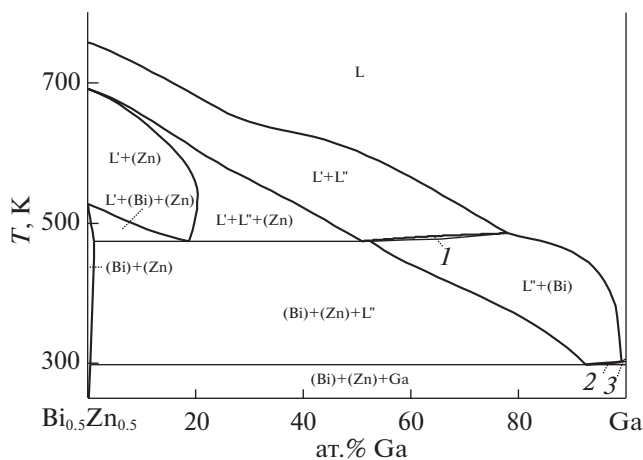


Рис. 6. Рассчитанное политермическое сечение $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Zn}} = 1$ фазовой диаграммы системы Bi–Ga–Zn; цифрами обозначены области сосуществования фаз: $L' + L'' + (\text{Bi})$ (1), $L' + (\text{Bi}) + \text{Ga}$ (2), $L + \text{Ga}$ (3).

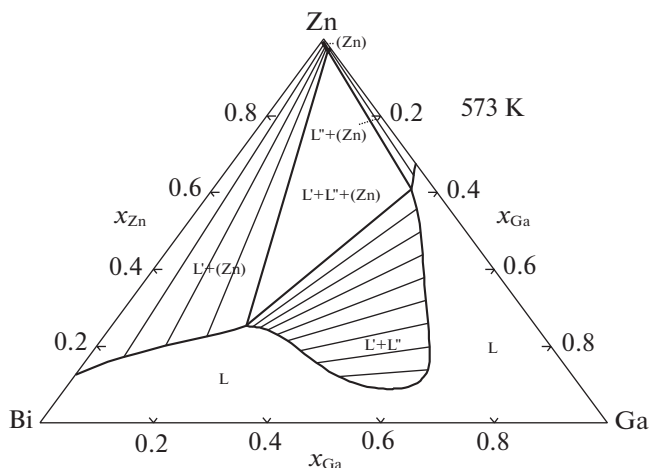


Рис. 7. Рассчитанное изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Bi–Ga–Zn при 573 K.

диаграмма состояний характеризуется наличием обширной области расслоения жидкости, а также наличием больших областей первичной кристаллизации цинка и висмута.

Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Bi–Ga–Zn при 573 K показано на рис. 7. Фазовые поля L , $L' + L''$, $L' + L'' + (\text{Zn})$ и $L' + (\text{Zn})$ являются доминирующими на этой диаграмме.

Таким образом, на базе имеющихся в литературе термодинамических описаний бинарных систем Bi–Ga, Bi–Zn и Ga–Zn, а также экспериментальных данных по фазовым равновесиям в тройной системе и термодинамическим свойствам жидкости [5, 6] впервые проведено термодинамическое моделирование фазовых равнове-

сий в системе Bi–Ga–Zn. Определены координаты невариантных равновесий в системе и проекция поверхности ликвидуса. Рассчитаны изотермическое сечение фазовой диаграммы при 573 K и политермическое сечение для составов $x_{\text{Bi}}/x_{\text{Zn}} = 1$.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (проект № 121031300039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Q., Cheng X., Li Y. et al. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Edition 2019. V. 34. № 3. P. 676.

2. Wang Q., Cheng X., Liu Z. et al. // *Materials*. 2020. V. 13. № 23. P. 5461.
3. Lorenzin N., Abánades A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 17. P. 6990.
4. Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. // *Журн. белорус. гос. универ. Эколог.* 2020. № 4. С. 79.
5. Gambino M., Bros J.-P. // *J. Chim. Phys.* 1980. V. 77. № 11–12. P. 1031.
6. Girard C., Baret R., Miane J.-M. et al. // *Ibid.* 1980. V. 77. № 11–12. P. 1037.
7. Minić D., Manasijević D., Živković D. et al. // *Mater. Sci. Technol.* 2011. V. 27. № 5. P. 884.
8. Malakhov D.V. // *Calphad*. 2000. V. 24. № 1. P. 1.
9. Vizdal J., Braga M.H., Kroupa A. et al. // *Ibid.* 2007. V. 31. № 4. P. 438.
10. Dutkiewicz J., Moser Z., Zabdyr L. et al. // *Bull. Alloy Ph. Diag.* 1990. V. 11. № 1. P. 77.
11. Manasijević D., Minić D., Živković D. et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2009. V. 70. № 9. P. 1267.
12. Okamoto H. // *J. Phase Equilib. Diff.* 2015. V. 36. № 3. P. 292.
13. Minić D., Premović M., Manasijević D. et al. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 646. P. 461.
14. Terlicka S., Debski A., Gasior W., Debski R. // *J. Chem. Thermodyn.* 2016. V. 102. P. 341.
15. Girard C., Bros J.P., Agren J., Kaufman L. // *Calphad*. 1985. V. 9. № 2. P. 129.
16. Wang Z.C., Yu S.K., Sommer F. // *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 1993. V. 90. P. 379.
17. Dinsdale A.T. // *Calphad*. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
18. Redlich O., Kister A.T. // *Ind. Eng. Chem.* 1948. V. 40. № 2. P. 345.
19. Лысенко В.А. // *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. № 8. С. 1413.; Lysenko V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2008. V. 82. № 8. P. 1252.
20. Vassiliev V.P., Lysenko V.A. // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 681. P. 606.
21. Реклейтис Г., Рейвиндран А., Рэгсдел К. *Оптимизация в технике*. Т. 1. М.: Мир, 1986. 349 с.