

Розрахунок температурних залежностей теплових ефектів за вільними енергіями фаз металевих систем

В. В. Христенко, кандидат технічних наук

Л. Г. Омелько*

Національний технічний університет України "КПІ", Київ

*Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

Запропоновано методику визначення температурних залежностей теплових ефектів (кількості тепла, яке виділяється чи поглинається при зміні температури) за даними про температурно-концентраційні залежності вільних енергій фаз металічних систем. Ці залежності необхідні при моделюванні процесів кристалізації в ливарному виробництві, а особливо – при моделюванні отримання виливків методами наморожування із багатоконпонентних розплавів.

В багатьох випадках в ході оптимізації ливарних процесів визначають тривалість тверднення вилівка в формі. Така постановка задачі дозволяє при розрахунку застосовувати середні значення теплових ефектів у відповідних інтервалах температур. Проте для випадку отримання виливків методом наморожування із розплаву, коли кристалізується тільки частина об'єму рідкого металу, а власне процес характеризується значною інтенсивністю, такий підхід не дозволяє отримати більш-менш адекватні результати. Адаже для забезпечення необхідної точності потрібні чіткі температурно-часові залежності теплових ефектів. При наморожуванні чистих металів вирішення даної задачі не становить значної складності [1], оскільки вони кристалізуються за постійної температури, а температурні залежності теплоємностей і теплоти кристалізації відомі і наводяться в довідниках. Коли йдеться про наморожування сплавів (що має набагато більший практичний інтерес) розрахунок ускладнюється тим, що перетворення відбуваються в інтервалі температур, а функціональні залежності теплових ефектів від температури в більшості випадків невідомі. В літературних джерелах зазвичай наводяться тільки усереднені за температурою і складом теплоємності сплавів.

Проте для багатьох металічних систем в літературі широко представлені залежності вільних енергій від складу і температури кожної з фаз, які утворюють обрану систему. Кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при зміні стану системи (величина теплового ефекту), при постійному тиску визначається як зміна ентальпії. Тому задача може бути вирішена шляхом розрахунку змін ентальпії за даними температурно-

концентраційних залежностей вільних енергій фаз. Розрахунок ускладнюється тим, що зазвичай у виразах і описують температурно-концентраційні залежності вільних енергій (G) фаз, які наводяться в літературних джерелах, ентальпійна та ентропійна складові вільної енергії не розділяються. Враховуючи, що величини ентальпії (H) і ентропії (S) можна отримати, знаючи теплоємність (C)

$$H = \int C dT, \quad (1)$$

$$S = \int \frac{C}{T} dT, \quad (2)$$

цю проблему можна вирішити, визначаючи вільну енергію фази через теплоємність.

Так, коли залежність теплоємності кожної фази від складу (x) і температури (T) подати у вигляді полінома [2]

$$C(x, T) = m_3(x) + m_4(x) \cdot T + m_5(x) / T^2 + m_6(x) \cdot T^2 + m_7(x) \cdot T^3 + \dots \quad (3)$$

(залежність теплоємності фази від складу можна врахувати, якщо представити значення кожного i-того коефіцієнта у вигляді:

$$m_i(x) = m_{1,i} + m_{2,i} \cdot x + m_{3,i} \cdot x^2 \dots), \quad (4)$$

то ентальпію, ентропію і вільну енергію фази даного складу при даній температурі можна представити так [3, 4]:

$$H(x, T) = \int C(x, T) dT = m_1(x) + m_3(x) \cdot T + m_4(x) \cdot T^2 / 2 + m_5(x) / T + m_6(x) \cdot T^3 / 3 + m_7(x) \cdot T^4 / 4 + \dots, \quad (5)$$

$$S(x, T) = \int \frac{C(x, T)}{T} dT = m_2(x) + m_3(x) \cdot \ln T + m_4(x) \cdot T + m_5(x) / 2T^2 + m_6(x) \cdot T^2 / 2 + m_7(x) \cdot T^3 / 3 + \dots, \quad (6)$$

$$G(x, T) = H(x, T) - TS(x, T) = m_1(x) + m_2(x) \cdot T + m_3(x) \cdot T \cdot (1 - \ln T) - m_4(x) \cdot T + m_5(x) / 2T + m_6(x) \cdot T^3 / 6 + m_7(x) \cdot T^4 / 12 + \dots \quad (7)$$

Власне ідея розрахунку ґрунтується на тому, що за наявності в літературних джерелах аналітичного виразу для температурно-концентраційної залежності вільної енергії G(x, T) фази, її величину можна визначити для будь-якої кількості значень температур і складів із області існування фази. Величини коефіцієнтів m_i можна визначити, розв'язавши систему рівнянь, отриману прирівнюючи вираз (7) до значень вільної енергії, розрахованої за аналітичним виразом G(x, T).

Для випадку двокомпонентної системи молярні вільна енергія і ентальпія j -тої фази визначаються як

$$\begin{aligned} G^{(j)}(x, T) &= G_A^{(j)}(T) \cdot x_A + G_B^{(j)}(T) \cdot x_B + G_{\text{mix}}^{(j)}(x, T), \\ H^{(j)}(x, T) &= H_A^{(j)}(T) \cdot x_A + H_B^{(j)}(T) \cdot x_B + H_{\text{mix}}^{(j)}(x, T), \end{aligned} \quad (8)$$

де $G_A^{(j)}(T)$, $G_B^{(j)}(T)$ – молярні вільні енергії чистих компонентів А і В в фазі при температурі T ; x_A , x_B – вміст компонентів А і В в фазі (молярних часток); $G_{\text{mix}}^{(j)}(x, T)$ – молярна вільна енергія змішування в фазі складу x при температурі T ; $H_A^{(j)}(T)$, $H_B^{(j)}(T)$ – молярні ентальпії чистих компонентів А і В в фазі при температурі T ; $H_{\text{mix}}^{(j)}$ – молярна ентальпія змішування в фазі складу x при температурі T .

$G_A(T) \cdot x_A + G_B(T) \cdot x_B$ та $H_A(T) \cdot x_A + H_B(T) \cdot x_B$ являють собою відповідно молярну вільну енергію і ентальпію механічної суміші, яка містить x_A молярних часток компонента А і x_B молярних часток компонента В при температурі T .

Слід зазначити, що величини $G_{\text{mix}}(x, T)$ наводяться в літературних джерелах (застосовуються для розрахунку діаграм стану). Враховуючи, що зміна ентальпії фази визначається як

$$\Delta H = \Delta H_A \cdot x_A + \Delta H_B \cdot x_B + \Delta H_{\text{mix}}, \quad (10)$$

а зміну ентальпії чистого i -того компонента можна визначити за табличними даними температурної залежності теплоємності ($\Delta H_i = \int_{T_1}^{T_2} C_i(T) dT$), то невідомою залишається тільки зміна ентальпії змішування. Температурну залежність ентальпії змішування можна розрахувати за наведеною методикою (рівняння (3) – (7)) через вільну енергію змішування.

Ентальпія гетерогенної системи визначається як сума ентальпій окремих фаз. Тоді зміна ентальпії при переході багатофазної системи з одного стану в інший визначається як різниця ентальпій системи в початковому і кінцевому станах. Для розрахунку зміни ентальпії системи, яка відбувається внаслідок зміни температури, необхідно враховувати зміни складів і кількостей фаз, що перебувають в рівновазі, у відповідності до діаграми стану:

$$\Delta H = H^{(I)}(x_1, T_1) \cdot p_1^{(I)} + H^{(II)}(y_1, T_1) \cdot q_1^{(II)} - H^{(I)}(x_2, T_2) \cdot p_2^{(I)} + H^{(II)}(y_2, T_2) \cdot q_2^{(II)}, \quad (11)$$

де $H^{(I)}(x_1, T_1)$, $H^{(II)}(y_1, T_1)$ – молярні ентальпії фаз I та II в початковому стані (при температурі T_1 і містять x_1 та y_1 молярних часток компонента В відповідно); $H^{(I)}(x_2, T_2)$, $H^{(II)}(y_2, T_2)$ – молярні ентальпії фаз I та II в кінцевому стані (при температурі T_2 і містять x_2 та y_2 молярних часток компонента В відповідно); p_1^I , p_2^I – кількості фази I при температурах T_1 і T_2 відповідно; q_1^{II} , q_2^{II} – кількості фази II при температурах T_1 і T_2 відповідно.

В ході практичного визначення температурних залежностей теплових ефектів весь температурний інтервал охолодження системи можна розбити на проміжки ΔT . Потім слід розраховувати зміну ентальпії при охолодженні системи для кожного з цих проміжків. Оскільки тепловий ефект при зміні температури всередині кожного з проміжків ΔT вважається температурно-незалежним, для отримання даних слід задавати відносно дрібний крок ΔT .

1. В інтервалі температур від T_1 до температури ліквідус (рисунок) система перебуває в однофазному стані. Тому тепловий ефект при охолодженні в інтервалі температур $T_1 - T_2$ можна розрахувати за (10),

враховуючи, що $\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$.

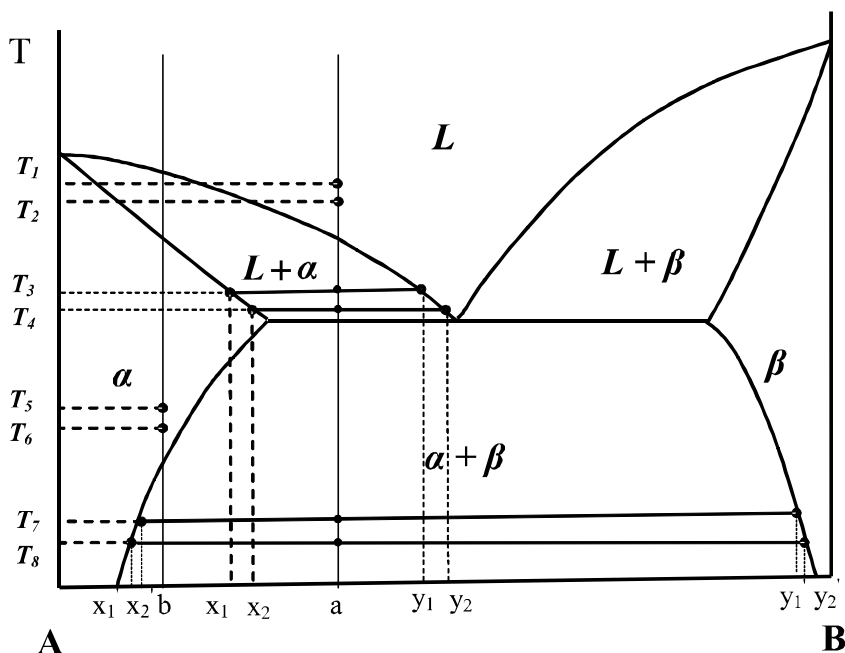


Схема розрахунку теплових ефектів при охолодженні системи евтектичного типу.

2. При охолодженні сплаву в інтервалі температур від температури ліквідус ($T_{лік.}$) до температури солідус ($T_{сол.}$) система перебуває в двофазному стані. Тому зміна ентальпії системи при зміні температури в середині зазначеного інтервалу визначається у відповідності до (11).

3. Якщо кристалізація сплаву закінчується евтектичним перетворенням (наприклад, сплав складу **a** на рисунку), слід враховувати, що при досягненні евтектичної температури рідка фаза кристалізується при постійній температурі. Тепловий ефект при кристалізації розплаву евтектичного складу визначається як різниця ентальпій рідкої фази та суми ентальпій двох твердих розчинів при евтектичній температурі.

4. Якщо вміст розчиненого елемента в сплаві не перевищує максимальної його розчинності в твердому розчині (наприклад, сплав складу **b** на рисунку), то при охолодженні в інтервалі температур між температурами солідус і сольвус система перебуває в однофазному стані і тепловий ефект розраховується за виразом (10).

5. При подальшому охолодженні нижче евтектичної температури (для сплаву складу **a** на рисунку) або нижче $T_{\text{сольвус}}$ (для сплаву складу **b** на рисунку) система перебуває у вигляді суміші двох твердих розчинів (фаз) і зміна ентальпії визначається за (11). При цьому склади фаз визначають відповідно до ліній сольвус діаграми стану, а їх кількість – відповідно до правила важеля.

Розроблена методика визначення температурних залежностей теплових ефектів при охолодженні (нагріванні) за даними температурно-концентраційних залежностей вільних енергій фаз, які необхідні при моделюванні процесів кристалізації багатокомпонентних сплавів.

Література

1. Кириевский Б.А., Омелько Л.Г. Моделирование процесса намораживания расплава на внешнюю поверхность цилиндрического кристаллизатора // Процессы литья. – 2014. – № 5. – С. 10 – 15.
2. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. – М.: Металлургиздат, 1960. – 581 с.
3. Lukas H. L., Weiss J., E.-Th. Henis. Strategies for calculation of phase diagrams // CALPHAD. – 1982. – 6, № 3. – P. 229 – 251.
4. Okamoto H. Reevaluation of Thermodynamic Models For Phase Diagram Evaluation // Journal of Phase Equilibria – 1991. – 12, № 6. – P. 623 – 664.

Одержано 08.06.16

В. В. Христенко, Л. Г. Омелько

Расчет температурных зависимостей тепловых эффектов за данными о свободных энергиях фаз

Резюме

Предложена методика определения температурных зависимостей тепловых эффектов (количества тепла, которое выделяется или поглощается при изменении температуры) по данным о температурно-концентрационных зависимостях свободных энергий фаз металлических систем. Эти зависимости необходимы при моделировании процессов кристаллизации в литейном производстве, и особенно – при моделировании получения отливок методами намораживания из многокомпонентных расплавов.

V. V. Khristenko, L. G. Omelko

The calculation of the temperature dependences of thermal effects according to free energy of the metal phases

Summary

The temperature dependence of heat effects (quantity of heat which released or absorbed with temperature changing) calculating according to temperature-concentrational dependences of free energy of metal phases has been proposed. These dependencies are needed to crystallisation processes modeling in foundry, especially for modeling castings production by freezing of multicomponent melts.