

УДК 541.11

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Pb – Pd

М. Н. Мамонтов

(кафедра физической химии)

**Проведена экспертная оценка имеющихся в литературе сведений по фазовой диаграмме системы Pb – Pd. С помощью полиномиальной модели для жидкости и интерметаллических соединений согласованы данные по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам фаз в рассматриваемой системе. Приведены рассчитанные выражения для энергий Гиббса образования интерметаллидов  $Pb_2Pd$ ,  $PbPd$ ,  $Pb_9Pd_{13}$ ,  $Pb_3Pd_5$ ,  $PbPd_3$  в широком температурном интервале. Построена рассчитанная линия ликвидуса на  $T$ - $x$  проекции фазовой диаграммы.**

Система Pb–Pd относится к числу систем, образованных двумя металлами, далеко отстоящими друг от друга в периодической системе элементов. Такие компоненты обладают значительно отличающимися атомными радиусами и, как правило, проявляют сильное взаимодействие друг с другом [1]. Для этих систем характерны отрицательные энтальпии образования расплава и наличие нескольких твердых фаз различных составов. Между Pb и Pd образуются пять промежуточных соединений ( $Pb_2Pd$ ,  $PbPd$ ,  $Pb_9Pd_{13}$ ,  $Pb_3Pd_5$ ,  $PbPd_3$ ) и, предположительно, первичные твердые растворы на основе Pd. К настоящему времени усилиями многих исследователей накоплен большой экспериментальный материал по термодинамическим свойствам расплава Pb–Pd и фазовым равновесиям в этой системе. Существующая информация позволяет аналитически описать термодинамические свойства жидкой фазы в широком диапазоне температур и концентраций, определить энергии Гиббса образования всех соединений в системе Pb–Pd и далее рассчитать линию ликвидуса, оптимально согласующуюся с экспериментальными данными.

*Исходные экспериментальные данные.* Равновесная фазовая диаграмма системы Pb–Pd показана на рис. 1. Области составов и температур, при которых сосуществуют расплав и некоторое соединение, обозначены через  $l_i$ . Области, помеченные знаком  $s_i$ , соответствуют фазовым равновесиям между соединениями.

Положение линии ликвидуса методом дифференциального термического анализа (ДТА) исследовали в работах [2] (30 точек), [3] (10 точек), [4] (6 точек) в диапазоне составов  $0.04 < x < 0.95$ , где  $x$  – мольная доля Pd. Координаты ликвидуса были определены также в работах [5] (13 точек) и [6] (5 точек). В работах [5, 7] измеряли величины электродвижущих сил  $E$  в электрохимических ячейках с жидким солевым электролитом. Одним из электродов служил чистый Pb, другим – исследуемый сплав Pb–Pd не-

которого состава. В опытах был охвачен широкий диапазон по составу и температуре:  $0.1 < x < 0.6$ ;  $600 \text{ K} < T < 1200 \text{ K}$ . Если при изменении температуры исследуемый образец претерпевал фазовое превращение, то на зависимости  $E(T)$  наблюдался характерный излом, ему отвечала температура соответствующей точки ликвидуса. В работе [6] с помощью калориметра Кальве измеряли энтальпию ( $D_{\text{mix}}H$ ) жидких образцов  $Pb_{1-x}Pd_x$  в интервале составов  $0 < x < 0.64$ . По изломам на зависимости  $D_{\text{mix}}H$  судили о выделении твердой фазы из расплава. Эти точки отвечали линии ликвидуса. Упомянутыми выше методами в работах [2–5, 8, 9] определяли температуры эвтектических и

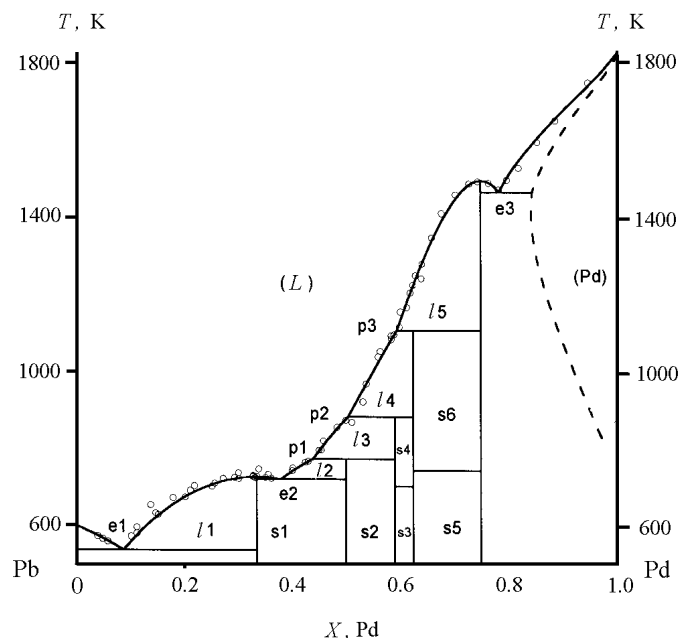


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний для системы Pb–Pd. Точки – эксперимент из [2–7]; линии – расчет, выполненный в настоящей работе (объяснения приведены в тексте)

перитектических равновесий, обозначенных  $e_i$  на рис. 1,  $p_i$  ( $i = 1-3$ ) соответственно. Для  $e_1$  выполнено 18 измерений, для  $e_2 - 15$ ,  $e_3 - 4$ ,  $p_1 - 14$ ,  $p_2 - 18$ ,  $p_3 - 14$ . В [2] показано, что протяженность твердого раствора на основе Pd при температуре эвтектического равновесия  $e_3$  не превышает 15 ат.%.  
 При оптимизации были использованы термодинамические свойства фаз, измеренные в [5-7, 10, 11]. Было включено в расчет 695 точек  $Dm_{Pb}$  для расплава, 238 значений этой функции для областей  $I_1-I_4$  и 537 ее величин для  $s_1-s_6$  из [7]. Здесь через  $Dm_{Pb}$  обозначена парциальная энергия Гиббса (иначе - химический потенциал) Pb в системе Pb-Pd. Первичные экспериментальные данные для  $s_1-s_6$  из [7] были обработаны нами отдельно для каждой гетерогенной области при помощи метода наименьших квадратов (МНК) в предположении линейной зависимости

$$Dm_{Pb}(T) = Dh_{Pb} - T Ds_{Pb},$$

где  $Dh_{Pb}$ ,  $Ds_{Pb}$  - парциальные энтальпия и энтропия Pb в соответствующих фазах. Их рассчитанные значения вместе с вычисленным стандартным отклонением аппроксимации приведены в табл. 1. Последняя колонка содержит числа экспериментальных точек  $Dm_{Pb}$  для каждой области  $s_i$ .

В общей сложности в двух работах [10, 11] получено 33 точки для активности Pb в жидком растворе  $Pb_{1-x}Pd_x$ , которые были включены нами в оптимизацию.

Интегральные термодинамические свойства для системы Pb-Pd изучали только в работах [5, 6]. Их авторы калориметрически измеряли энтальпии смешения расплава  $Pb_{1-x}Pd_x$  для составов  $0.003 < x < 0.64$  и температур  $623 \text{ K} < T < 1240 \text{ K}$ . Было выполнено 129 измерений, которые целиком учтены нами при расчете.

*Термодинамическое описание энергий Гиббса фаз.* Для описания термодинамических свойств расплава  $Pb_{1-x}Pd_x$  и первичных твердых растворов на основе Pd

использовали полиномиальную модель энергии Гиббса, представленную уравнением Редлиха-Кистера [12]

$$\frac{\Delta_{mix} G}{R} = (1-x) \cdot T \cdot \ln(1-x) + x \cdot T \cdot \ln(x) + \\ + \sum_{i=1} x \cdot (1-x) \cdot (A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T \cdot \ln(T)) \cdot (1-2x)^{i-1}, \quad (1)$$

где  $R = 8.314 \text{ Дж / К}\cdot\text{моль}$  - универсальная газовая постоянная,  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  - параметры взаимодействия. В рамках этой модели химические потенциалы компонентов выражаются следующим образом:

$$\frac{\Delta \mu_{Pb}}{R} = T \cdot \ln(1-x) + x^2 \sum_{i=1} (A_i + B_i \cdot T + \\ + C_i \cdot T \cdot \ln(T)) \cdot (2i \cdot (1-x) - 1) \cdot (1-2x)^{i-2}, \quad (2)$$

$$\frac{\Delta \mu_{Pd}}{R} = T \cdot \ln(x) + (1-x)^2 \sum_{i=1} (A_i + B_i \cdot T + \\ + C_i \cdot T \cdot \ln(T)) \cdot (1-2ix) \cdot (1-2x)^{i-2}. \quad (3)$$

Как оказалось, полиномиальная модель позволяет удовлетворительно описать экспериментальную информацию, учтенную при согласовании.

При выборе вида функций для энергий Гиббса интерметаллических соединений был принят ряд упрощающих допущений, которые заключались в следующем. По данным [7-9] фазы  $Pb_2Pd$ ,  $PbPd$ ,  $Pb_9Pd_{13}$  обладают незначительной (<1 ат.%) протяженностью по составу. В то же время, как следует из тщательных рентгенографических исследований, проведенных в [4], максимальная ширина по составу области гомогенности соединения  $Pb_3Pd_5$  достигает примерно 3 ат.% при температуре 884 К (на рис. 1 не показано).

В литературе встречаются некоторые упоминания о диапазоне составов, в котором существует и фаза  $PbPd_3$ , но экспериментальные подтверждения этой гипотезы пока отсутствуют. Для облегчения расчетов в ходе оптимизации мы предполагали стехиометрический характер всех пяти соединений в системе Pb-Pd, т.е. отсутствие концентрационной зависимости в выражениях для их энергий Гиббса. Второе упрощение касалось структуры рассматриваемых соединений. По данным [4, 8, 9] у  $PbPd$  существуют две структурные модификации, которые переходят друг в друга при повышении температуры. Для веществ  $Pb_9Pd_{13}$ ,  $Pb_3Pd_5$  при различных температурах характерны три типа структуры, каждая из которых должна описываться своей температурной зависимостью энергии Гиббса образования. Принятое нами допущение заключалось в том, что эта термодинамическая функция любого из

Т а б л и ц а 1

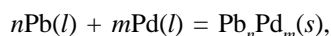
**Парциальные термодинамические функции компонента Pb для фазовых областей  $s_i$  ( $i = 1-6$ ), рассчитанные из данных [7]**

Область	T, К	$\Delta h_{Pb}$ , Дж/моль	$\Delta s_{Pb}$ , Дж/К·моль	$s_0$ , Дж/моль	Число точек
$s_1$	594-717	-15665.167	-13.580351	2.4	142
$s_2$	600-774	-20736.63	-15.634138	6.0	70
$s_3$	620-705	-17259.91	1.017583	8.0	55
$s_4$	644-744	-23108.03	-0.0101317	8.0	41
$s_5$	709-759	-28139.74	-14.340765	12.0	38
$s_6$	748-928	-11584.84	15.47416	4.0	191

интерметаллических соединений в системе Pb-Pd от низких температур до точки его плавления или перитектического разложения описывалась единой формулой вида

$$\frac{\Delta_f G(\text{Pb}_n\text{Pd}_m)}{(n+m)} = a_{n,m} + b_{n,m} \cdot T + c_{n,m} \cdot T \cdot \ln(T) + d_{n,m} \cdot T^2 + e_{n,m} \cdot T^3, \quad (4)$$

где выражение  $D_f G(\text{Pb}_n\text{Pd}_m)$  отвечает реакции:



где  $l$  и  $s$  – жидкое и твердое состояния соответственно. Фазовое превращение низкотемпературной модификации соединения в высокотемпературную должно сопровождаться двумя невариантными равновесиями. На фазовой диаграмме они должны обозначаться горизонтальными отрезками слева и справа от рассматриваемого соединения. Температуры таких превращений, измеренные в [4, 8, 9], на рис.1 не показаны. Прямые по обе стороны от фазы  $\text{Pb}_3\text{Pd}_5$  нанесены при температурах 703, 743 К, отвечающих изломам на зависимостях  $E(T)$  в [7], для областей  $s_3, s_4$  и  $s_5, s_6$ .

В процессе расчетов для энергий Гиббса чистых Pb и Pd использованы данные [14], содержащие выражения для функций  $G_l^0 - G_s^0$ , где  $G_l^0$  – энергия Гиббса некоторого элемента в фазе  $i$ . Параметры  $A_i, B_i, C_i, a_{n,m} - e_{n,m}$  являют-

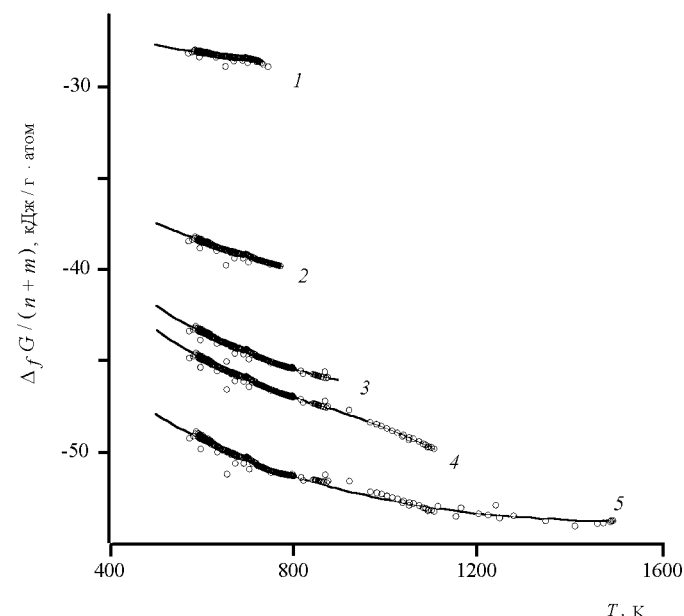


Рис. 2. Энергии Гиббса образования интерметаллических соединений  $\text{Pb}_n\text{Pd}_m$  из твердых Pb и Pd: 1 –  $\text{Pb}_2\text{Pd}$ , 2 –  $\text{PbPd}$ , 3 –  $\text{Pb}_3\text{Pd}_{13}$ , 4 –  $\text{Pb}_3\text{Pd}_5$ , 5 –  $\text{PbPd}_3$  (объяснения приведены в тексте)

ся неизвестными и подлежат определению в процессе оптимизации.

*Оценка параметров моделей и расчет ликвидуса.*

Согласование термодинамических данных для системы Pb–Pd заключалось в поиске минимума целевой функции  $F$  по варьируемым параметрам моделей  $A_i, B_i, C_i$ . Наилучшим считался такой набор их значений, при котором  $F$  принимала минимальное значение. Выражение для  $F$  имело стандартный вид

$$F = \sqrt{\sum_{i=1}^M \frac{w_i^2}{M} \cdot \left( \frac{Z_{i \text{ выч}} - Z_{i \text{ эксп}}}{Z_{i \text{ эксп}}} \right)^2},$$

где  $Z$  обозначает либо одну из таких термодинамических функций расплава как активность Pb, химический потенциал Pb, энтальпию смешения, либо температуру ликвидуса в некоторой точке, температуру невариантных равновесий с участием жидкости, либо состав насыщенного твердого раствора на основе Pd при температуре эвтектического равновесия  $e_3$ . Здесь  $M = 987$  – число экспериментальных точек. Весовые множители  $w_i$  определяли один раз перед минимизацией по формуле

$$w_i = \frac{Z_{i \text{ эксп}}}{\Delta Z_{i \text{ эксп}}},$$

где  $\Delta Z_{i \text{ эксп}}$  – ошибка  $i$ -го измерения. Погрешность измерений  $E$  в [5] мы оценили в 1 мВ, погрешность измерения активностей [10, 11] и энтальпий [5, 6] – в 10 и 5% соответственно. Разброс экспериментальных точек ликвидуса, по нашему мнению, составляет  $\pm 12$  К. Ошибка в определении температур эвтектических и перитектических равновесий в среднем составляет 3 К.

Минимизацию  $F$  проводили симплекс-методом с помощью компьютерной программы из [15]. В табл. 2 представлены коэффициенты  $A_i, B_i, C_i$ , отвечающие минимуму  $F$ . В ходе минимизационной процедуры перед каждой итерацией рассчитывали функции  $D_f G(\text{Pb}_n\text{Pd}_m)$ . Для этого, исходя из текущих значений параметров  $A_i, B_i, C_i$  для расплава, находили химические потенциалы Pb, Pd в точках ликвидуса ( $x_{i \text{ эксп}}, T_{i \text{ выч}}$ ) по формулам (2, 3). Кроме того, пользуясь экспериментальными значениями  $D_{\text{mPb}}$  в двухфазных областях  $l_1-l_4$  из [7], можно было рассчитать химические потенциалы двух компонентов вдоль ликвидуса. С этой целью для каждого значения  $D_{\text{mPb, эксп}}$  из  $l_1-l_4$  решалось уравнение

$$D_{\text{mPb}} = D_{\text{mPb, эксп}},$$

где в левой части подразумевается выражение (2).

Для найденного значения  $x$  и известной температуры

Т а б л и ц а 2

## Параметры взаимодействия для фаз в системе Pb – Pd

Фаза	$A_1$	$B_1$	$C_1$	$A_2$	$B_2$	$A_3$	$A_4$
Расплав	-16678	-2.1815	0	13464	1.0285	-9358	3193
(Pd)*	259523.5	-1610.3426	195.3211	0	0	-54338.22	-10472.22

\*Первичный твердый раствор на основе Pd.

Т а б л и ц а 3

Энергии Гиббса образования интерметаллических фаз  $Pb_nPd_m$  из жидких Pb, Pd  
 $D_f G(Pb_nPd_m)/(n+m) = a_{n,m} + b_{n,m}T + c_{n,m}T \ln(T) + d_{n,m}T^2 + e_{n,m}T^3$ , Дж/г атом

Фаза	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$	$T, K$
$Pb_2Pd$	-31052.9	-18.7857	2.957333	0	0	500–728
$PbPd$	-33907.03	-91.0363	11.940776	0	0	500–774
$Pb_9Pd_{13}$	-39701.8	-22.5392	0	0.0134305	0	500–884
$Pb_3Pd_5$	-33369.4	-57.2558	0	0.0632041	$-2.39587 \cdot 10^{-5}$	500–1106
$PbPd_3$	-42374.4	-122.2167	15.652425	0	0	500–1495

Т а б л и ц а 4

## Координаты эвтектик и перитектик в системе Pb – Pd

	$e_1$	$e_2$	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$e_3$
$x, Pd$	0.085	0.378	0.438	0.504	0.595	0.783*
$T_{выч}$	538.4	720.6	773.9	883.8	1105.9	1464.6
$T_{эктп}$	535–2	721–2	772–2	882–2	1106–2	1467–4
Литературный источник	[2, 3]	[2–5, 8]	[2, 4, 5, 8, 9]	[2, 4, 7, 8]	[2, 4]	[2]

\*Состав твердого раствора на основе Pd:  $x = 0.844$ .

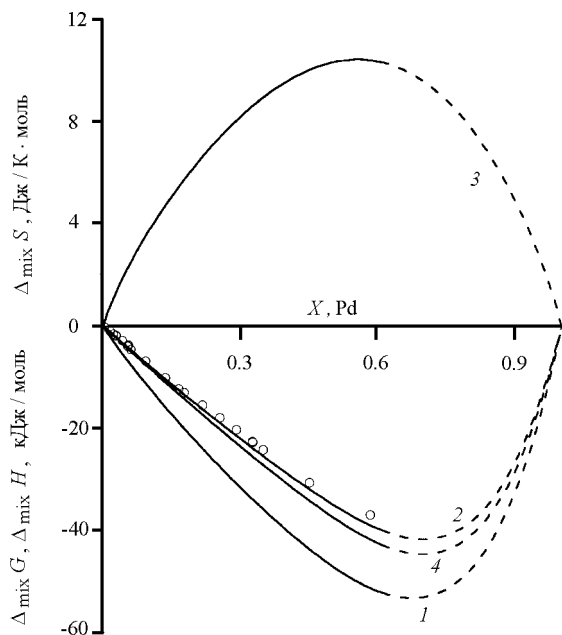


Рис. 3 Интегральные термодинамические функции расплава в системе Pb-Pd при 1170 К. Точки – эксперимент [5], [6] ( $T = 1154$  К): 1 –  $D_{\text{mix}}G$ , 2, 4 –  $D_{\text{mix}}H$ , 3 –  $D_{\text{mix}}S$  (объяснения приведены в тексте)

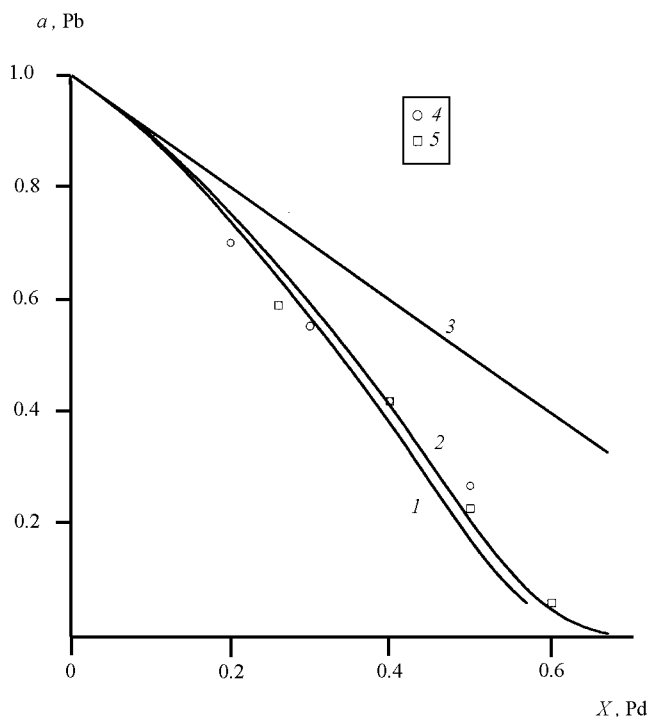


Рис. 4. Активность Pb в расплаве Pb-Pd. 1, 2 – расчет при  $T = 1050, 1373$  К соответственно, 3 – закон Рауля, 4 – эксперимент из [10] при  $T = 1050$  К, 5 – эксперимент из [11] при  $T = 1373$  К

рассчитывали химические потенциалы компонентов по формулам (2, 3). Из массива пар величин  $D_{m_{Pb}}$ ,  $D_{m_{Pd}}$ , отвечающих ликвидусу, рассчитывали значения  $D_fG(Pb_nPd_m)$  в диапазонах температур, при которых каждое из соединений находится в равновесии с расплавом

$$D_fG(Pb_nPd_m) = nD_{m_{Pb}} + mD_{m_{Pd}} \quad (5)$$

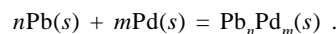
Для расчета энергии Гиббса всех соединений при более низких температурах применяли несложную схему. Если при некоторой температуре и составе, принадлежащих одной из областей  $s_1-s_6$ , в равновесии находятся фазы  $Pb_{n_1}Pd_{m_1}$  и  $Pb_{n_2}Pd_{m_2}$ , то из условия материального баланса вытекает, что

$$m_1Pb_{n_2}Pd_{m_2} = m_2Pb_{n_1}Pd_{m_1} - (m_2n_1 - m_1n_2)Pb$$

Отсюда

$$\Delta_f G ( Pb_n Pd_m ) = \frac{m_2}{m_1} \cdot \Delta_f G ( Pb_{n_1} Pd_{m_1} ) - \frac{(m_2n_1 - m_1n_2)}{m_1} \cdot \Delta \mu_{Pb}$$

где  $D_{m_{Pb}}$  отвечает рассматриваемой фазовой области  $s_i$ . Таким образом последовательно рассчитывали значения  $D_fG$  всех твердых фаз от  $Pb_2Pd$  до  $PbPd_3$  при различных температурах. Они аппроксимировались с помощью МНК функцией (4) в отдельности для каждой фазы  $Pb_nPd_m$ . Полученные в явном виде зависимости  $D_fG(Pb_nPd_m)$  на этапе каждой итерации процедуры минимизации позволяли рассчитать ликвидус для сравнения его с экспериментальными данными. Точки  $D_fG(Pb_nPd_m) / (n+m)$  и аппроксимирующие их зависимости, соответствующие набору параметров взаимодействия для расплава из табл. 2, показаны на рис. 2. Они представлены как деленные на  $(n+m)$  энергии Гиббса образования соединений по реакции



Если это необходимо, то энергию Гиббса образования  $Pb_nPd_m$  из твердых компонентов можно пересчитать на жидкие Pb и Pd следующим образом:

$$D_fG(\text{жидк}) = D_fG(\text{тверд}) - n(G_i^0(Pb) - G_s^0(Pb)) - m(G_i^0(Pd) - G_s^0(Pd))$$

В табл. 3 приведен окончательный набор параметров  $a-e$ , стоящих в выражениях для энергий Гиббса интерметаллических фаз.

После завершения процедуры оптимизации стало возможно рассчитать ликвидус во всем диапазоне концентраций. На рис. 1 рассчитанный ликвидус показан сплошной кривой. Вычисленная граница области растворимости Pb в Pd отмечена пунктиром, потому что в литературе

отсутствует какая-либо информация, позволяющая сделать вывод о достоверности расчета.

### Обсуждение результатов

О качестве проведенного расчета положения линии ликвидуса можно судить по рис. 1 и табл. 4. Из шести невариантных равновесий только для одного вычисленная температура не укладывается в доверительный интервал соответствующей экспериментальной величины.

На рис. 3 показаны рассчитанные интегральные свойства расплава. Для концентрационной зависимости энергии Гиббса характерен асимметричный вид с минимумом около  $x = 0.7$ . Энтальпия принимает существенно отрицательные значения во всем диапазоне составов. Максимальное отклонение рассчитанных величин  $D_{\text{mix}}H$  от экспериментальных [5, 6] не превышает 5 %. На ри-

сунке цифрой 4 обозначен график функции  $D_{\text{mix}}H$ , полученной в результате использования оптимизационной процедуры, в ходе которой совсем не учитывались экспериментальные точки по энтальпии смешения расплава из [5, 6]. Как видно из рис. 3, учет данных последних двух работ (кривая 2) значительно улучшает совпадение результатов расчета с экспериментом. Участки кривых, отвечающие метастабильному состоянию жидкости, показаны пунктиром.

На рис. 4 вычисленные значения активности Pb в расплаве сравниваются с экспериментальными точками из [10, 11] при двух температурах. Максимальное расхождение между расчетом и измеренными величинами составляет 10%. Рис. 3 и 4 свидетельствуют об отрицательном отклонении от идеальности в поведении жидкого раствора системы Pb–Pd.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yavari A.R. // International J. of Rapid Solidification. 1986. **2**. P. 047.
2. Ruer R. // Z. Anorg. Chem. 1907. **52**. P. 345.
3. Marcotte V.C. // Metall. Trans. B. P. 185.
4. Ellner M., Godecke T., Schubert K. // Z. Metallkd. 1973. **64**. P. 566.
5. Vassiliev V., Mathon M., Gambino M., Bros J.P. // J. Alloys and Compounds. 1994. **215**. P. 141.
6. Michel M.L., Bros H., Castanet R. // Z. Metallkd. 1993. **84**. P. 174.
7. Vassiliev V., Gambino M., Bros J.P. // ( в печати).
8. Mayer H.W., Ellner M., Schubert K. // J. Less-Comm. Metals, 1980. **71**. P. P29.
9. Mayer H.W., Schubert K. // J. Less-Comm. Metals. 1980. **72**. P. 1.
10. Sommer F., Suh Y.H., Predel B. // Z. Metallkd. 1978. **69**. P. 401.
11. Schwerdtfoger K. // Trans. Metal. Soc. AIME. 1966. **236**. P. 32.
12. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Engng. Chem. 1948. **40**. P. 345.
13. Brebrick R.F., Ching-Hua Su, Pok-Kai Liao / Semiconductors and semimetals. N.Y., 1983. **19**. P. 172.
14. Dinsdale A.T. // CALPHAD. 1991. **15**. P. 317.
15. Nash J.C., Walker-Smith N. // Nonlinear parameter estimation. An integrated system on BASIC. N.Y., Basel, 1987. P. 493.

Поступила в редакцию 28.04.98