

Julian PLEWA

Jan Krzysztof WOJTALA

WŁASNOŚCI TERMODYNAMICZNE CIEKŁYCH ROZTWORÓW Sn-Cu

Streszczenie. Praca zawiera opis własności termodynamicznych ciekłych roztworów cyna-miedź. Sprawdzono przydatność wzorów Krupkowskiego i Fitznera do analitycznego wyrażenia zmienności współczynników aktywności i funkcji tworzenia mola roztworu Sn-Cu w zależności od temperatury i stężenia.

Przeanalizowano zachowanie się równań na $\ln \gamma_{\text{Sn}}$ dla zerowych stężeń cyny. Ponadto przedyskutowano charakter oddziaływań w ciekłych roztworach Sn-Cu.

1. Wstęp

Ciekłe stopy cyny z miedzią należą do grupy roztworów egzotermicznych, charakteryzujących się ponadto występowaniem w fazie stałej licznych związków międzymetalicznych.

Poznanie własności termodynamicznych takich układów metali może być pomocne dla przeprowadzania uogólnień dotyczących oddziaływań występujących pomiędzy składnikami układu. Charakterystyka termodynamiczna stanowi jedno z kryteriów oceny struktury ciekłych metali.

W licznych pracach stwierdza się występowanie punktów osobliwych na krzywych: własność fizyczna - skład roztworu w zakresie stężeń odpowiadających występowaniu związku międzymetalicznego [1, 2]. Przypuszcza się, że w takich przypadkach w roztworze występują uporządkowania bliskiego zasięgu o składzie faz stałych. Układ taki można potraktować jako wieloskładnikowy, a związki międzymetaliczne są składnikami takich układów termodynamicznych [2]. Występowanie w roztworze uporządkowań bliskiego zasięgu jest powodem pojawienia się punktów przegięcia na krzywych: aktywność składnika - stężenie [1]. Silne oddziaływania pomiędzy składnikami układu prowadzą do dużych odstępstw ujemnych od roztworów doskonałych. Te własności stanowią znaczną niedogodność przy dopasowaniu wzorów Krupkowskiego na współczynniki aktywności do eksperymentalnych danych.

Celem niniejszej pracy było dobranie wzorów Krupkowskiego na współczynniki aktywności cyny i miedzi w roztworach ciekłych. Dla wyznaczenia dokładniejszego opisu własności termodynamicznych układu wyznaczono parametry wzorów Fitznera.

W oparciu o uzyskane wzory zmierzano do opisu najważniejszych funkcji termodynamicznych mola roztworu Sn-Cu.

2. Zależności podatawowe

2.1. Wzory Krupkowskiego

W 1950 r. Krupkowski zaproponował następujące zależności dla opisu współczynnika aktywności γ_1 składnika w roztworze:

$$\ln \gamma_1 = \omega(T) F_1(x_2) \quad (1)$$

gdzie:

$\omega(T)$ - funkcja zależna tylko od temperatury,

x_2 - ułamek molowy składnika 2.

Wyrażenie $F_1(x_2)$ w równaniu (1) może przybierać dla roztworu dwuskładnikowego dwie postaci:

$$F_1 = x_2^m \quad (2)$$

$$F_2 = x_2^m - \frac{m}{m-1} x_2^{m-1} + \frac{1}{m-1} \quad (3)$$

gdzie:

m - stała.

Należy zauważyć, że kształt funkcji F_2 wynika z rozwiązania równania Gibbsa-Duhema:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (4)$$

z wykorzystaniem postulatu:

$$\ln \gamma_1 = \omega(T) x_2^m \quad (5)$$

i warunku brzegowego w postaci:

$$\ln \gamma_2(x_2 \rightarrow 1) = 0 \quad (6)$$

W przypadku roztworów dwuskładnikowych wzory Krupkowskiego mają następujący kształt:

"wzór krótki":

$$\ln \gamma_1 = \omega(T) x_2^m \quad (7)$$

"wzór długi"

$$\ln \gamma_2 = (T) x_2^m - \frac{m}{m-1} x_2^{m-1} + \frac{1}{m-1} \quad (8)$$

Opracowanie danych doświadczalnych dla roztworów dwuskładnikowych za pomocą wzorów Krupkowskiego polega na wyznaczeniu na podstawie takich danych funkcji temperaturowej $\omega(T)$ i współczynnika asymetrii m , które charakteryzują własności termodynamiczne danego roztworu. Problem wyznaczenia obu tych parametrów omówiono szczegółowo w [1, 4, 15]. Można zauważyć, że kształt zależności (7) i (8) zależy od wartości współczynnika m . Dla $m > 2$ krzywe $\ln \gamma_1 = F_1(x_2)$ posiadają punkty przegięcia [1]. Natomiast dla $m < 2$ może nie być spełnione prawo Henry'ego [5]. Graniczne wartości współczynników aktywności oraz parametry oddziaływania składników w roztworze mogą wtedy przyjmować wartości nieokreślone. Graniczne wartości współczynników aktywności przyjmują następujące wartości:

składnik 1

$$\ln \gamma_1 \left(\begin{matrix} x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1 \end{matrix} \right) = \ln \gamma_1^0 \rightarrow \omega(T), \text{ dla } m > 0 \quad (9a)$$

$$\ln \gamma_1 \left(\begin{matrix} x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0 \end{matrix} \right) \rightarrow 0 \quad \text{dla } m > 0 \quad (9b)$$

składnik 2

$$\ln \gamma_2 \left(\begin{matrix} x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1 \end{matrix} \right) \rightarrow 0 \quad \text{dla } m > 1 \quad (10a)$$

$$\ln \gamma_2 \left(\begin{matrix} x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0 \end{matrix} \right) = \ln \gamma_2^0 \rightarrow \frac{\omega(T)}{m-1}, \text{ dla } m > 1 \quad (10b)$$

Wzory Krupkowskiego pozwalają na wyznaczenie granicznych wartości współczynników aktywności $\ln \gamma_i^0$ dla nieskończonego rozcieńczenia ($x_i \rightarrow 0$) dla $m > 1$. Natomiast dla obliczenia wartości parametrów oddziaływania ϵ_1^i w roztworze rozcieńczonym konieczny jest warunek $m > 2$. Jest to znaczna niedogodność wzorów Krupkowskiego [5, 6]. Wzory (7) i (8) pozwalają na obliczenie wszystkich funkcji termodynamicznych składników w roztworze i mola roztworu. Kształt tych zależności zależy od postaci funkcji temperaturowej $\omega(T)$ [1]. Najczęściej dla funkcji $\omega(T)$ narzuca się zależność:

$$\omega(T) = \frac{c_0}{T} + \beta \quad (11)$$

gdzie:

α i β - stałe,

T - temperatura.

Zgodnie z klasyfikacją roztworów dokonaną przez Krupkowskiego związek (11) odnosi się do roztworów semiregularnych.

W tym przypadku cząstkowe molowe zmiany funkcji termodynamicznych wywołane rozpuszczeniem wynoszą:

zmiana entalpii:

$$\overline{\Delta H}_1 = R\alpha x_2^m \quad (12a)$$

$$\Delta H_2 = R\beta \left[x_2^m - \frac{m}{m-1} x_2^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right] \quad (12b)$$

zmiana entropii nadmierowej:

$$\Delta \overline{S}_1^E = -R\beta x_2^m \quad (13a)$$

$$\overline{\Delta S}_2^E = -R\beta \left[x_2^m - \frac{m}{m-1} x_2^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right] \quad (13b)$$

Zmiany funkcji termodynamicznych tworzenia mole roztworu:

zmiana entalpii:

$$\Delta H' = \frac{R\alpha}{m-1} (x_2 - x_2^m) \quad (14)$$

zmiana entropii nadmierowej

$$\Delta S'^E = -\frac{R\beta}{m-1} (x_2 - x_2^m) \quad (15)$$

zmiana entalpii swobodnej nadmierowej

$$\Delta G'^E = \frac{R(\alpha + \beta T)}{m-1} (x_2 - x_2^m) \quad (16)$$

gdzie:

R - stała gazowa.

2.2. Wzory Fitznera

Dla uniknięcia zasadniczych niedogodności wzorów Krupkowskiego, do których zaliczamy możliwość niespełnienia prawa Henry'ego dla $m < 2$ [5] oraz niezadowalające wyniki opisu współczynników aktywności w roztworach wieloskładnikowych metodą Krupkowskiego [1], zwłaszcza w przypadku roztworów egzotermicznych [6], Fitzner zmodyfikował te zależności. Modyfikacja ta polega na dodaniu do wzorów Krupkowskiego dodatkowych członów [3].

Wzory Fitznera mają następujący kształt:

$$\ln \gamma_1^f = A(T)x_2^m - B(T)x_2^{m+1} \quad (17)$$

$$\ln \gamma_2^f = A(T) \left[x_2^m - \frac{m}{m-1} x_2^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right] - B(T) \left[x_2^{m+1} - \frac{m+1}{m} x_2^m + \frac{1}{m} \right] \quad (18)$$

gdzie:

$A(T)$ i $B(T)$ - funkcje temperaturowe.

Należy zwrócić uwagę, że wzory Fitznera posiadają trzy parametry: $A(T)$, $B(T)$ i m w odróżnieniu od dwuparametrowych wzorów Krupkowskiego.

Wzory Fitznera dla granicznych wartości stężeń składników przyjmują następujące wartości:

składnik 1

$$\ln \gamma_1^f \left(\begin{matrix} x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1 \end{matrix} \right) = \ln \gamma_1^o \rightarrow A(T) - B(T), \quad m > 0 \quad (19a)$$

składnik 2

$$\ln \gamma_2^f \left(\begin{matrix} x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0 \end{matrix} \right) = \ln \gamma_2^o \quad \frac{A(T)}{m-1} - \frac{B(T)}{m}, \quad m > 1 \quad (19b)$$

Uzyskanie w tym przypadku wartości granicznych współczynników aktywności γ_1^o oraz parametrów oddziaływania wymaga, podobnie jak w przypadku wzorów Krupkowskiego, wartości wykładnika m większego od dwóch.

Także w przypadku wzorów Fitznera istnieje procedura pozwalająca na obliczenie współczynników aktywności dla roztworów wieloskładnikowych [3]. W tym przypadku cząstkowe molowe zmiany funkcji termodynamicznych wywołanych rozpuszczeniem wynoszą:

zmiana entalpii:

$$\overline{\Delta H}_1 = R x_2^m (\alpha - \beta x_2) \quad (20a)$$

$$\overline{\Delta H}_2 = R\alpha \left[x_2^m - \frac{m}{m-1} x_2^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right] - R\beta \left[x_2^{m+1} - \frac{m+1}{m} x_2^m + \frac{1}{m} \right] \quad (20b)$$

zmiana nadmiarowej entropii:

$$\overline{\Delta S}_1^E = -R x_2^m (\eta - \zeta x_2) \quad (21a)$$

$$\overline{\Delta S}_2^E = -R\eta \left[x_2^m - \frac{m}{m-1} x_2^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right] + R\zeta \left[x_2^{m+1} - \frac{m+1}{m} x_2^m + \frac{1}{m} \right] \quad (21b)$$

Natomiast zmiany funkcji termodynamicznych związane z tworzeniem mola roztworu wynoszą:

zmiana entalpii:

$$\Delta H' = \frac{R\alpha}{m-1} (x_2 - x_2^m) + \frac{R\beta}{m} (x_2^{m+1} - x_2) \quad (22)$$

zmiana nadmiarowej entropii:

$$\Delta S'^E = -\frac{R\eta}{m-1} (x_2 - x_2^m) - \frac{R\zeta}{m} (x_2^{m+1} - x_2) \quad (23)$$

zmiana nadmiarowej entalpii swobodnej:

$$\Delta G'^E = RT \left[\frac{A(T)}{m-1} (x_2 - x_2^m) + \frac{B(T)}{m} (x_2^{m+1} - x_2) \right] \quad (24)$$

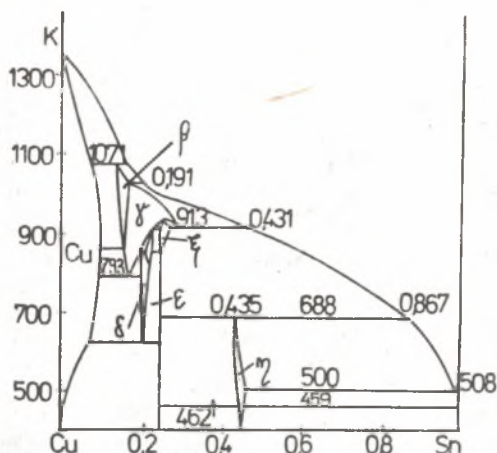
gdzie:

$$A(T) = \frac{\alpha}{T} + \eta, \quad B(T) = \frac{\beta}{T} + \zeta, \quad \alpha, \beta, \eta, \zeta - \text{stałe.}$$

3. Aktywność składników w układzie Sn-Cu

Układ podwójny cyny z miedzią zaczerpnięty z monografii Hultgrena [8] przedstawiono na rys. 1. Charakteryzuje się on występowaniem w fazie stałej szeregu związków międzymetalicznych, np. faza β : Cu_5Sn , faza δ : $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, faza ξ : $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$, faza ϵ : Cu_3Sn i faza η : Cu_6Sn_5 . Z faktu tego należy wnioskować, że w układzie Sn-Cu należy się liczyć z ujemnymi odstępstwami od roztworu doskonałego.

Wyznaczenie aktywności składników w ciekłych roztworach Sn-Cu było celem licznych prac doświadczalnych. Znaczną część tych wyników uzyskanych do roku 1970 wykorzystał Hultgren [8]. Należy dodać, że opracowane i ze-



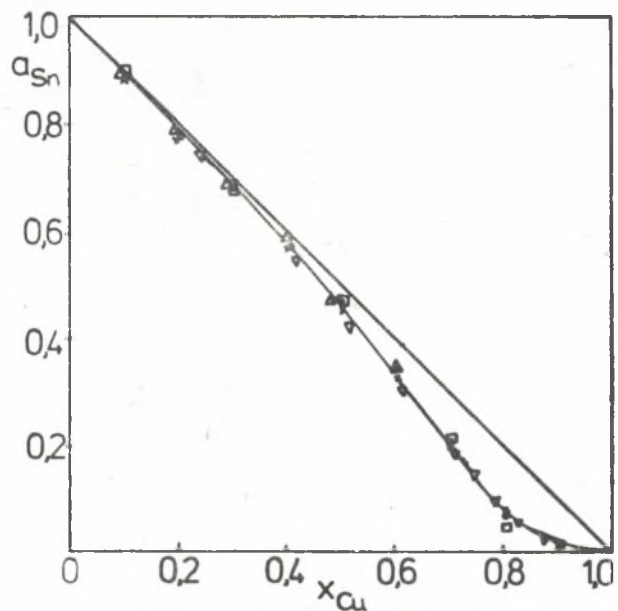
Rys. 1. Układ równowagowy Sn-Cu według Hultgrena [8]

stawione przez Hultgrena dane traktowane są jako wiarygodne źródło właściwości termodynamicznych roztworów metali. Najnowsze badania tego układu zostały wykonane przez Senguptę i współpracowników [10], Little'a i Fray'a [11], a także Paulaitisa i Eckerta [13]. Pierwszy z wymienionych zespołów używał ogniwa stężeniowego w postaci: $\text{Sn}_{(c)} | \text{SnO}_{2(st)} | \text{CSZ} | \text{Cu-Sn}_{(c)} | \text{SnO}_{2(st)}$, w temperaturze 1073 K [10]. Natomiast zespół Little'a korzystał także z ogniwa stężeniowego pracującego w zakresie temperatur 1000–1400 K, którego schemat przedstawia się następująco:



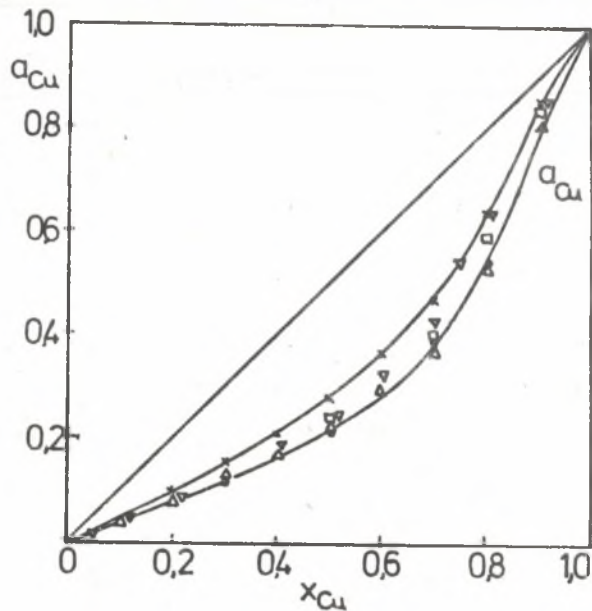
Paulaitis i Eckert oznaczyli aktywności składników roztworu Sn-Cu w temperaturze 1473 K metodą spektrometrii mas. Wyniki cytowanych autorów zilustrowano na rys. 2. Przedstawione przebiegi, zaczerpnięte z różnych źródeł, nie stanowią spójnego zespołu danych, zwłaszcza jeśli wziąć pod uwagę wpływ temperatury. Natomiast charakter zmian aktywności w funkcji stężenia jest podobny. Na krzywej dotyczącej aktywności cyny (rys. 2a) można wyznaczyć zakres stężeń: $x_{\text{Cu}} < 0,40$, dla którego cyna zachowuje się jak składnik roztworu doskonałego ($a_{\text{Sn}} \approx x_{\text{Sn}}$), a punkt przegięcia zlokalizować w obrębie występowania fazy ϵ ($x_{\text{Cu}} \approx 0,75$). Na krzywej aktywności miedzi (rys. 2b) punkty przegięcia występują dla $x_{\text{Cu}} > 0,8$.

Podobne zachowanie się krzywych: aktywność - stężenie w obszarze punktów szczytowych linii likwidus (odpowiadających występowaniu w układzie związku) przedstawił Krupkowski [1].



- × Hager, Howard, Jones 1593K
- Hultgren 1400K
- Sengupta, Jogannathan 1073K
- △ Little, Fray 1400K
- ▽ Paulaitis, Eckert 1473K

Rys. 2a. Aktywność miedzi w układzie Sn-Cu



- × Hager, Howard, Jones 1593 K
- Hultgren 1400K
- △ Little, Fray 1400K
- Sengupta, Jogannathan 1073K
- ▽ Paulaitis, Eckert 1473 K

Rys. 2b. Aktywność cyny w układzie Sn-Cu

4. Analityczny opis współczynników aktywności w ciekłych roztworach cyna-miedź

Zgodnie z przyjętą konwencją do opisu współczynników aktywności w roztworach dwuskładnikowych stosuje się wzory Krupkowskiego. Dokładność takiego opisu zależy w dużym stopniu od wyboru kolejności składników. Zdaniem Ptaka [12] dla roztworów endotermicznych zwykle dla składników o mniejszym promieniu atomowym doбира się "wzór krótki". W tym przypadku o kolejności składników zdecydowano w oparciu o stopień dopasowania danych. Wynik dopasowania "wzoru krótkiego" do danych doświadczalnych $\ln f_{\text{Cu}}$ okazał się niezadowolający. Znacznie lepszy wynik uzyskano używając do opisu współczynnika aktywności miedzi "wzór długi". W ten sposób ustalona kolejność 1 - Sn 1 2 - Cu została zachowana także przy wyznaczeniu parametrów wzorów Fitznera. Jako materiał doświadczalny wykorzystano dane zaczerpnięte z szeregu źródeł literaturowych - tablica 1. Takie podejście daje możliwość prześledzenia dopasowania wzorów Krupkowskiego do poszczególnych zestawów wartości pomiarowych.

Metody wyznaczenia parametrów wzorów Krupkowskiego stanowią odrębne zagadnienie obliczeniowe. Zostało ono szczegółowo przedyskutowane w pracy [15], gdzie przedstawiono nową metodę wyznaczenia parametrów wzorów Krupkowskiego wykorzystującą jednocześnie blok danych w postaci

$$\{x_2, \ln f_1, \ln f_2, \Delta H\}.$$

Metoda ta stwarza warunki dla uzyskania prawidłowych wartości parametrów $\omega(T)$ i m .

Korzystając z opracowanej wcześniej [15] metody obliczeniowej dla poszczególnych zestawów danych wyznaczono parametry wzorów Krupkowskiego. Wyniki zawiera tablica 1. Podane wartości wskaźnika F wskazują na to, że najlepszą zgodność opisu uzyskano w przypadku danych Little'a i Fraya [11].

Należy zauważyć, że wartość parametru α w funkcji temperaturowej jest dla poszczególnych zestawów podobna. Wynika to z tego, że wykorzystano w obliczeniach wartości $\Delta H'$ zaczerpnięte ze zbioru Hultgreña [8]. Także wartości zmian entalpii tworzenia mola roztworu podane przez Little'a i Fraya [11] są zgodne z tymi wielkościami. Parametr β w funkcji temperaturowej przyjmuje wartości ze stosunkowo szerokiego przedziału. Ponieważ wielkość tego parametru decyduje o wartościach entropii nadmiarowej, można wykorzystać go do wyboru najlepszych parametrów wzorów Krupkowskiego spośród podanych w tablicy 1. Współczynnik m jest we wszystkich przypadkach znacznie większy od dwóch. Według Ptaka [2] w przypadku gdy $m > 2$, roztwory charakteryzują się występowaniem związku międzymetalicznego. Prócz tego takie wartości wykładnika m umożliwiają wykorzystanie wzorów Krupkowskiego do zapisania wzorów Wagnera.

Parametry wzorów Krupkowskiego dla układu Sn-Cu obliczone metodą [15]
dla poszczególnych zestawów danych

A u t o r	Wielkości zmierzone	T K	Wielkości oszacowane	Wielkości zapożyczone do obliczeń	Parametry wzorów Krupkowskiego ω (T)	m	F
1. Sengupta (1978)	a_{Cu}	1073	a_{Sn}	$\Delta H'$ (Hultgren)	$-\frac{3487}{T} - 1,348$	6,48	0,1502
2. Little (1979)	a_{Cu}	1400	$a_{Sn}, \Delta H'$	-	$-\frac{3847}{T} - 2,348$	7,14	0,1138
3. Hultgren (1973)	-	1400	$\delta_{Sn}, \delta_{Cu}, \Delta H'$	-	$-\frac{3774}{T} - 2,621$	7,05	0,1314
4. Paulaitis (1983)	a_{Sn}, a_{Cu}^x	1473	-	$\Delta H'$ (Hultgren)	$-\frac{3834}{T} - 1,795$	7,17	0,1242
5. Aleock (1969)	a_{Sn}, a_{Cu}^x	1573	-	$\Delta H'$ (Hultgren)	$-\frac{3105}{T} - 0,956$	5,71	0,1628
6. Heger (1970)	a_{Sn}, a_{Cu}^x $\bar{H}_{Sn}, \bar{H}_{Cu}$	1593	-	-	$-\frac{2816}{T} - 1,498$	6,02	0,2674

^xwielkości obliczona ze stosunku strumieni jonów zmierzonych za pomocą spektrometru masowego z celką Knudsen's,

F - względna suma kwadratów odchyłek zmierzonych i obliczonych wartości $\ln a_1^i$ i ΔH^i .

5. Termodynamiczne interpretacje ciekłego roztworu Sn-Cu

Spośród zamieszczonych w tablicy 1 wyników obliczeń parametrów $\omega(T)$ i μ jako najlepsze wybrano te, które pozwalają na najdokładniejszy opis danych doświadczalnych. Są to parametry uzyskane w oparciu o dane Little'a i Fraya [11]. Także wartość parametru β uzyskana w tym przypadku pozwala na najdokładniejszy opis wartości ΔS^E podanych przez Hultgrena [8] - rys. 8.

Daje to w rezultacie wzory Krupkowskiego dla układu Sn-Cu w postaci:

$$\ln \gamma_{\text{Sn}} = \left(-\frac{3847}{T} - 2,384 \right) x_{\text{Cu}}^{7,14} \quad (25)$$

$$\ln \gamma_{\text{Cu}} = \left(-\frac{3847}{T} - 2,384 \right) \left[x_{\text{Cu}}^{7,14} - 1,263 x_{\text{Cu}}^{6,14} + 0,263 \right] \quad (26)$$

Ilustrację świadczącą o dopasowaniu wzorów (25) i (26) do poszczególnych danych doświadczalnych przedstawiono na rys. 3, 4 i 5.

Na dokładniejszy opis wartości $\ln \gamma_{\text{Sn}}$ pozwalają wzory Fitznera w postaci:

$$\ln \gamma_{\text{Sn}} = \left(\frac{14086}{T} - 5,451 \right) x_{\text{Cu}}^{3,74} - \left(\frac{19560}{T} - 4,618 \right) x_{\text{Cu}}^{4,74} \quad (27)$$

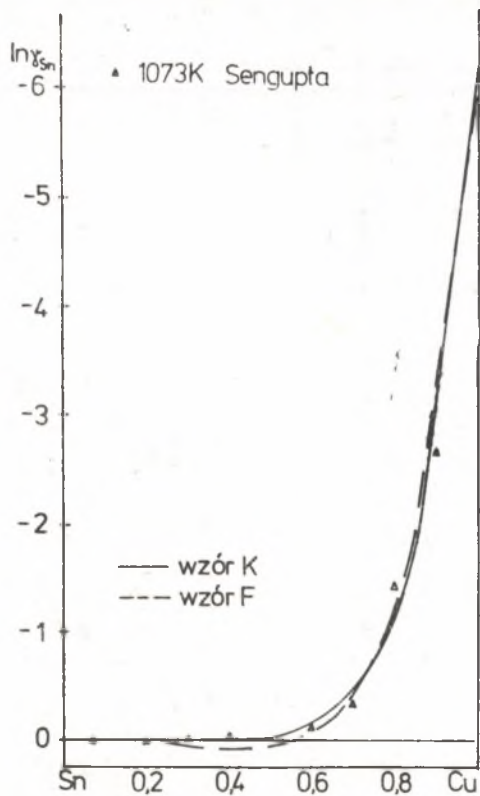
$$\ln \gamma_{\text{Cu}} = \left(\frac{14086}{T} - 5,451 \right) \left[x_{\text{Cu}}^{3,74} - 1,365 x_{\text{Cu}}^{2,74} - 0,365 \right] - \left(\frac{19560}{T} - 4,618 \right) \left[x_{\text{Cu}}^{4,74} - 1,267 x_{\text{Cu}}^{3,74} - 0,267 \right] \quad (28)$$

Równanie (27) dla stężeń miedzi x_{Cu} poniżej 0,4 daje wartości $\ln \gamma_{\text{Sn}}$ o znaku dodatnim, co wykazano jedynie w pracy Sengupty i współpracowników [10].

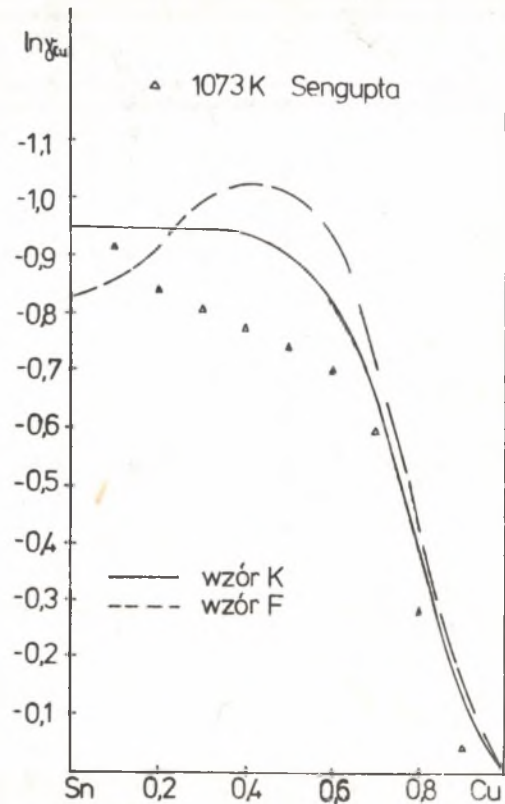
Wzory (26) i (28) dają jedynie przybliżony opis doświadczalny wartości $\ln \gamma_{\text{Cu}}$, z tym że wzór Fitznera jest mniej dokładny dla stężeń miedzi x_{Cu} poniżej 0,4.

Dla zobrazowania, czy uzyskane parametry wzorów Krupkowskiego i Fitznera są poprawne w warunkach granicznych, na rys. 6 przedstawiono wartości logarytmu współczynnika aktywności cyny dla $x_{\text{Cu}} = 1$ $\ln \gamma_{\text{Sn}}^0$ na tle odpowiednich wielkości literaturowych. Powyższa ilustracja wskazuje na dobrą zgodność wyliczonych wartości $\ln \gamma_{\text{Sn}}^0$ zwłaszcza z zależnością podaną przez Taskinena [14].

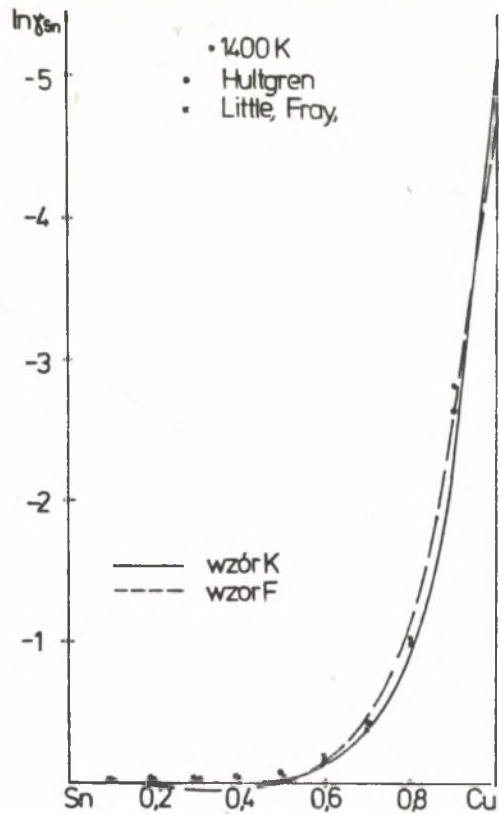
Następne rysunki (rys. 7, 8 i 9) przedstawiają zmiany funkcji termodynamicznych przy powstawaniu mola roztworu. Na rys. 7 zilustrowano zmianę entalpii związaną z tworzeniem mola roztworu. $\Delta H'$ obrazuje zmiany energetyczne związane ze zmianą wiązań pomiędzy składnikami roztworu w procesie



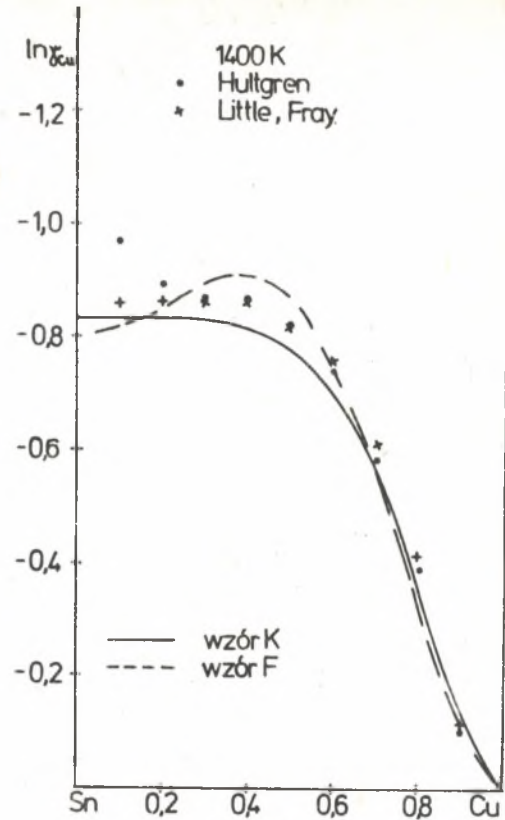
Rys. 3a. Współczynnik aktywności cyny w układzie Sn-Cu dla temperatury 1073 K



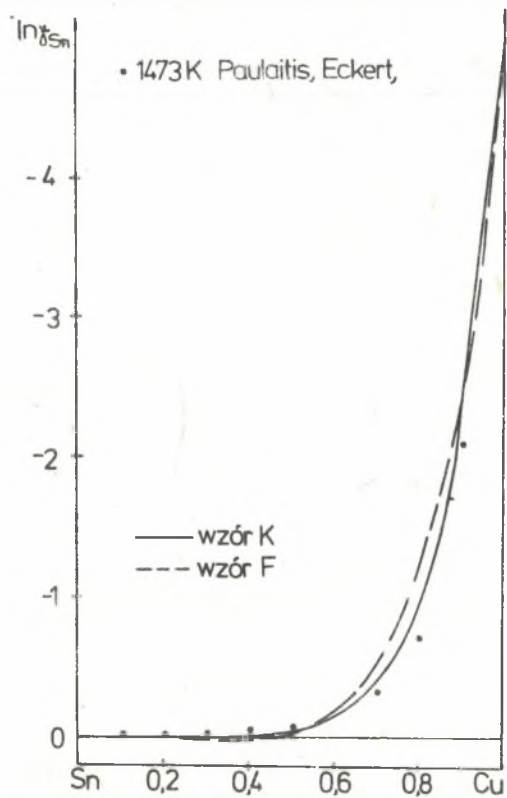
Rys. 3b. Współczynnik aktywności miedzi w układzie Sn-Cu dla temperatury 1073 K



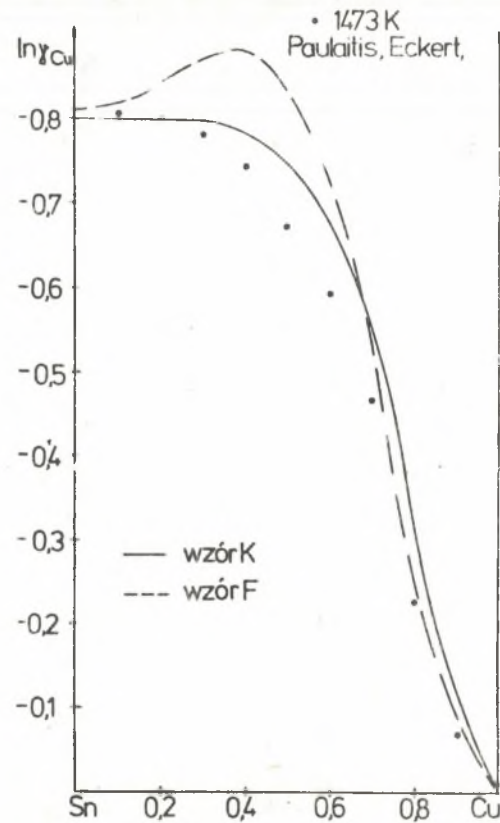
ys. 4a. Współczynnik aktywności cyny w układzie Sn-Cu dla temperatury 1400 K



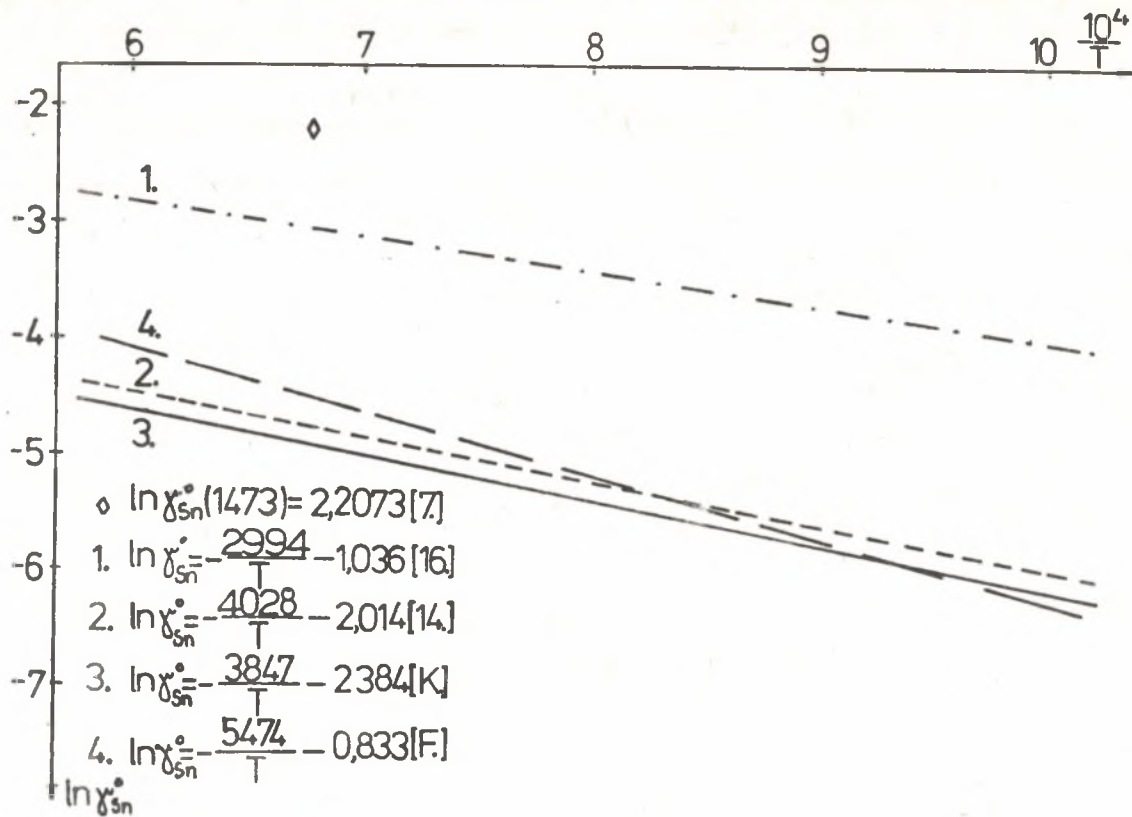
Rys. 4b. Współczynnik aktywności miedzi w układzie Sn-Cu dla temperatury 1400 K

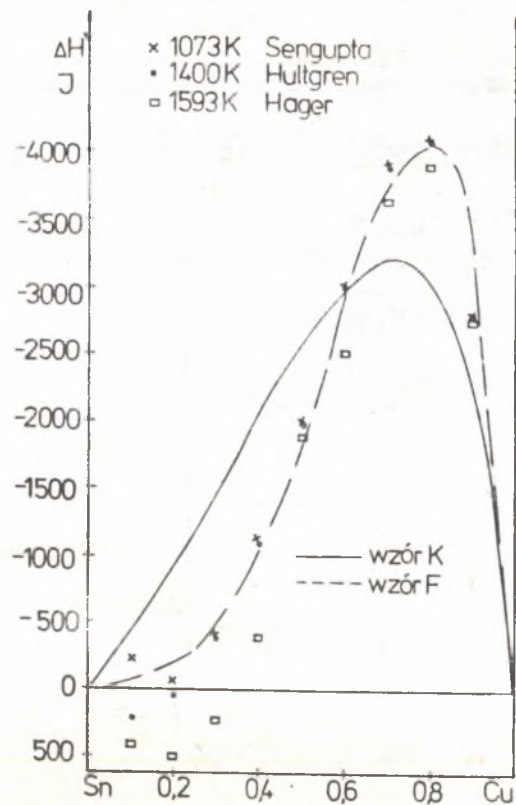


Rys. 5a. Współczynnik aktywności cyny w układzie Sn-Cu dla temperatury 1473 K

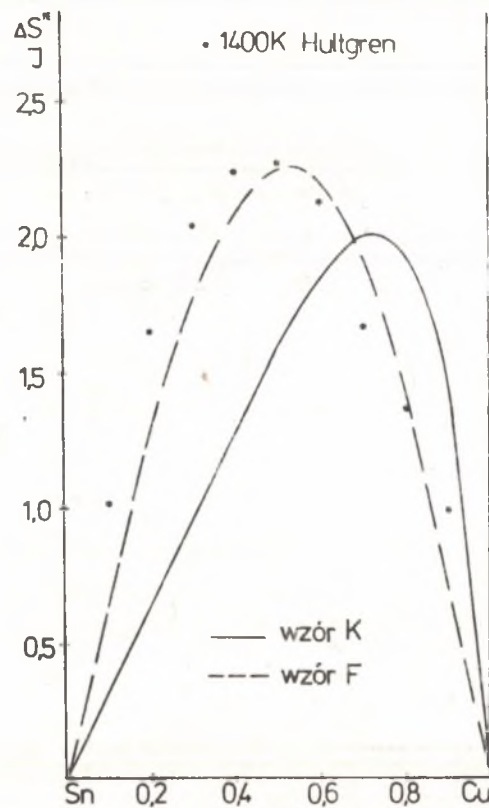


Rys. 5b. Współczynnik aktywności miedzi w układzie Sn-Cu dla temperatury 1473 K

Rys. 6. Graniczna wartość współczynnika aktywności cyny $\ln \gamma_{Sn}^{\circ}$

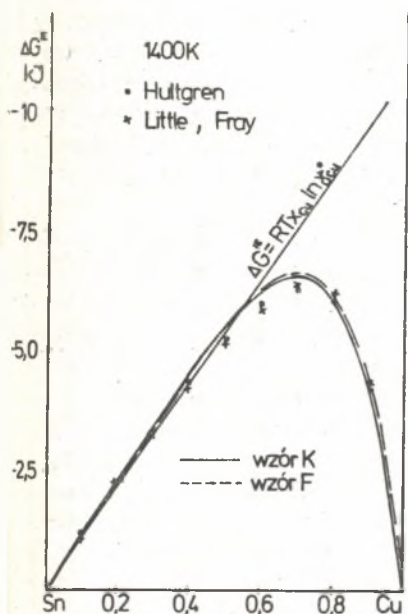


Rys. 7. Zmiana entalpii tworzenia mola roztworu Sn-Cu



Rys. 8. Zmiana nadmierowej entropii tworzenia mola roztworu Sn-Cu

rozpuszczania. Maksimum na przedstawionej krzywej odpowiada stężeniu miedzi $x_{Cu} = 0,8$. Można przypuszczać, że wielkość efektu egzotermicznego w tym punkcie wynika z oddziaływań grup atomów odpowiadających fazie ϵ lub fazie δ . Rys. 7 wskazuje na znacznie lepszy opis danych doświadczalnych przez wzory Fitznera (krzywa przerywana) w porównaniu ze wzorami Krupkowskiego (krzywa ciągła). Tym niemniej nie udało się za pomocą tych wzorów uzyskać zmiany znaku funkcji $\Delta H'$, na co wskazują dane doświadczalne.



Rys. 9. Zmiana nadmiarowej entalpii swobodnej tworzenia mola roztworu Sn-Cu

Przebiegi nadmiarowej entropii towarzyszącej powstawaniu mola roztworu naniesione na rys. 8 potwierdzają większą dokładność opisu danych doświadczalnych przez wzory Fitznera (krzywa przerywana) w stosunku do wzorów Krupkowskiego (krzywa ciągła).

Zmiana entropii jest wielkością termodynamiczną także związaną ze strukturą roztworu. W naszym przypadku należy się liczyć z występowaniem w fazie ciekłej wymienionych wcześniej uporządkowań bliźniego zasięgu, co prowadzi do znacznych wartości $\Delta S'^E$.

Ostatni z zamieszczonych rysunków (rys. 9) przedstawia zmianę entalpii swobodnej nadmiarowej tworzenia mola roztworu $\Delta G'^E$.

Zależności zilustrowane na rys. 9 wskazują na bardzo dobrą zgodność związków analitycznych uzyskanych z równań Krupkowskiego i Fitznera z danymi doświadczalnymi.

6. Podsumowanie i dyskusja

Przedstawione opracowanie wskazuje, że wartości współczynników aktywności składników roztworu Sn-Cu mogą być z dużą dokładnością opisane wzorami Krupkowskiego. Natomiast wzory Fitznera dają możliwość uzyskania lepszej zgodności funkcji termodynamicznych z wielkościami pomiarowymi w stosunku do wzorów Krupkowskiego.

Powyższe stanowi ilustrację koncepcji Krupkowskiego rozwiniętej przez Fitznera, w myśl której rozbudowanie wzorów na $\ln f_1$ stwarza nowe możliwości interpretacji własności termodynamicznych roztworów. Zaprezentowane

wykresy przedstawiają charakter oddziaływań w roztworach ciekłych Sn-Cu, oddziaływań ilościowo ujętych przez parametry wzorów Krupkowskiego i Fitznera.

Zastosowany sposób [15] wyznaczania parametrów tych równań wykorzystujący blok danych w postaci $\{x_{Cu}, \ln \gamma_{Sn}, \ln \gamma_{Cu}, \Delta H\}$ pozwolił na uzyskanie optymalnych wartości $\omega(T)$ i m . Znajomość tych parametrów umożliwiła obliczenie wszystkich funkcji termodynamicznych roztworu w sposób analityczny.

W ciekłych roztworach cyna-miedź współczynnik aktywności cyny w temperaturze 1400 K dla stężeń miedzi x_{Cu} mniejszych od 0,5 jest bliski jedności. Natomiast współczynnik aktywności miedzi jest w tym zakresie stężeń w przybliżeniu stały i wynosi ok. 0,39. Wartość ta odpowiada wyliczonej z równania (26) wartości γ_{Cu}^0 dla stężeń miedzi bliskich zero. Powyższe wskazuje, że dla stężeń miedzi mniejszych od 0,5 cyna "zachowuje się" jak składnik roztworu doskonałego, natomiast miedź jak składnik roztworu rozcieńczonego.

Z kolei dla większych stężeń miedzi $x_{Cu} > 0,5$, a więc w zakresie występowania w fazie stałej związków międzymetalicznych, zależności współczynników aktywności od stężenia są silnie monotoniczne, przy czym na krzywej: $\ln \gamma_{Cu} - x_{Cu}$ (rys. 3-5) można wyróżnić punkt przegięcia dla $x_{Cu} \approx 0,75$ (co może być kojarzone z fazą ε). Takie zachowanie się współczynników aktywności składników roztworu Sn-Cu w zakresie małych stężeń miedzi ma swoje konsekwencje w małych efektach cieplnych tworzenia roztworu. $\Delta H'$ osiąga w tym zakresie stężeń nawet dodatnie wartości - rys. 7. Krzywa $\Delta H' - x_{Cu}$ maksymalną wartość posiada dla $x_{Cu} = 0,8$. Obserwowana duża wartość efektu cieplnego (egzotermicznego) tworzenia mola roztworu wynika prawdopodobnie z silnych wiązań występujących pomiędzy składnikami roztworu w tym obszarze stężeń.

Duże wartości zmiany nadmiarowej entropii tworzenia pola roztworu cyna-miedź (co wynika także ze znacznych wartości parametrów funkcji temperaturowej wzorów) stanowią o występowaniu uporządkowań w roztworze.

Z kolei zmiana nadmiarowej entalpii swobodnej tworzenia mola roztworu Sn-Cu stanowiąca syntetyczną miarę oddziaływania pomiędzy składnikami w roztworze pokazuje w zakresie stężeń miedzi $x_{Cu} < 0,5$ osobliwy wpływ granicznej wartości γ_{Cu}^0 na wartość $\Delta G'^E$ - rys. 9.

Maksimum na krzywej $\Delta G'^E - x_{Cu}$ ma miejsce w punkcie $x_{Cu} \approx 0,7$. Sumarycznie najsilniejsze oddziaływanie w układzie Sn-Cu występuje pomiędzy obydwoimi składnikami wtedy, gdy na 7 atomów miedzi przypada 3 atomy cyny. Innymi słowy, najkorzystniejszy energetycznie jest skład zbliżony do fazy ε .

Reasumując powyższe dane można stwierdzić, że w ciekłych roztworach cyna-miedź występują obszary o jakościowo różnym oddziaływaniu składników. W zakresie stężeń miedzi nie przekraczających 0,5 cyna zachowuje się jak składnik roztworu doskonałego, a miedź jak składnik roztworu roz-

cieńczonego. Przy wyższych stężeniach miedzi, gdy w fazie stałej w układzie występuje szereg faz Hume-Rothery'ego, także w fazie ciekłej obserwuje się silne oddziaływanie.

LITERATURA

- [1] Krupkowski A.: Zasady termodynamiki. PWN, Kraków 1958.
- [2] Ptak W.: Archiwum Hutnictwa, 8 (1963) 1, 21-36.
- [3] Fitzner K.: Calphad, 5 (1981) 4, 239-253.
- [4] Ptak W., Kucharski M.: Archiwum Hutnictwa, 20 (1975) 2, 339-352.
- [5] Krupkowski A., Fitzner K.: Archiwum Hutnictwa, 20 (1975) 4, 529-537.
- [6] Moser Z. i [in]: "Calculations of Phase Diagrams and Thermochemistry of Alloy Phases". Ed. Y.A. Chang, J.F. Smith, Met. Soc. AIME, 1979, 242.
- [7] Azakami T., Yazawa A.: Can. Metal. Quart., 15 (1976) 2, 111-122.
- [8] Hultgren R., Orr R.L., Kelley K.K.: Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, American Society for Metals, Metals Park Ohio, 1973.
- [9] Hager J.P., Howard S.M., Jones J.H.: Metallurgical Transactions, 1 (1970) 2, 415-421.
- [10] Sengupta A.K., Jagannathan K.P., Gosh A.: Metallurgical Transactions B9 (1978) 1, 141-143.
- [11] Little J.A., Fray D.J.: Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C, 88 (1979) C 229 - C 233.
- [12] Ptak W.: Archiwum Hutnictwa, 13 (1968) 3, 251-272.
- [13] Paulaitis M.E., Eckert C.R.: J. Chem. Thermodynamics, 15 (1983) 55-64.
- [14] Taskinen P.: Scan. J. Metall. 11 (1982) 5, 243-247.
- [15] Plewa J., Wojtala J.K.: Biuletyn IMN, Gliwice 1983 (w druku).
- [16] Nagamori M., Cheubal P.C.: Metallurgical Transactions, 13B, 3 (1982) 319-330.
- [17] Alcock C.B., Sridhar R., Svedberg R.C.: Acta Metallurgica, 17 (1969) 7, 839-841.

Recenzent: Dr inż. Krzysztof Fitzner

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ РАСТВОРОВ ОЛОВО - МЕДЬ

Резюме

Работа даёт описание термодинамических свойств жидких растворов олово-медь. Показана пригодность формул Крупковского и Фитзнера для аналитического выражения изменчивости коэффициентов активности и функции образования моля раствора Sn-Cu в зависимости от температуры и концентрации. Проанализированы уравнения для $\ln \gamma_{\text{Sn}}^{\text{ж}}$ для нулевых концентраций олова. Оговорён характер влияний в жидких растворах Sn-Cu.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID SOLUTIONS Sn-Cu

S u m m a r y

Thermodynamic properties of liquid solutions Sn-Cu are described. Krupkowski's and Fitzner's formulae are tested in order to find analytic expressions for variations of activity coefficients and mole generating function for Sn-Cu solution in dependence on temperature and concentration. A behavior of equations of $\ln \gamma_{Sn}$ for null S_n concentrations is analyzed. Moreover interactions in liquid solutions Sn-Cu are discussed.