

Б. И. СЕРГИН, член-корреспондент АН СССР Н. А. ВАТОЛИН, А. Н. МЕНЬ

**ПРИМЕНЕНИЕ КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ
ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВ — СВОЙСТВО В БИНАРНЫХ
ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

В последнее время зависимости состав — термодинамические и физико-химические свойства бинарных расплавов в основном описываются теорией регулярных растворов с применением различной степени усложнения. Применение этой теории приводит к получению довольно сложных уравнений с несколькими параметрами, а также не позволяет учитывать возможности образования в расплаве концентрационных неоднородностей. В данной работе предпринята попытка более простого описания подобных зависимостей для расплавленных металлических бинарных систем с использованием кластерной модели (1, 2). Кластерная модель может описывать такие структурно-чувствительные свойства, как теплота смешения, вязкость, мольный объем, поверхностное натяжение и др.

В предлагаемой модели принимается, что расплав состоит из большого количества обособленных группировок атомов (кластеров) составляющих компонентов в различном соотношении — АА, ВВ, А₂В, АВ₂ и т. д. Для каждого типа расплава будут свои, преимущественные комбинации кластеров, соотношение между количеством которых будет меняться с изменением состава. Пусть в бинарном расплаве *C* — общая мольная доля компонента А, (1 — *C*) — компонента В, а *K*_{*p_im_i*} — мольные доли кластеров типа А_{*p_i*}В_{*m_i*}. Согласно кластерной модели (1, 2), рассматриваемое свойство может быть выражено в виде аддитивной суммы вкладов \bar{f}_i каждого из кластеров

$$f = \sum_i K_{p_i m_i} \bar{f}_i. \quad (1)$$

Не ограничивая общности, можно положить, что вклад определяется не числами *p_i* и *m_i*, а их отношением *n_i*. В дальнейшем кластеры будем нормировать относительно большего из чисел *p_i* и *m_i* (приведенные кластеры): $K \frac{p_i}{m_i}$ (при *m_i* > *p_i*) или $K \frac{m_i}{p_i}$ (при *p_i* > *m_i*). Такой подход позволил уменьшить число параметров теории. Так, полагая, что мольная доля *i*-го кластера в расплаве связана со структурой приведенного кластера соотношением

$$K \frac{p_i}{m_i} = k_i C^{n_i} (1 - C) \quad \text{или} \quad K \frac{m_i}{p_i} = k_j C (1 - C)^{n_j}, \quad (2)$$

получим, что каждое значение $K \frac{p_i}{m_i}$ характеризуется двумя параметра-

ми — *k_i*, *n_i* или *k_j*, *n_j*. Следует отметить, что в данном случае существенную роль будут играть параметры *n_i* и *n_j*.

Если предположить, что свойство \bar{f} не зависит от абсолютного количества атомов в кластере, а полностью определяется их относительной величиной *n_i*, то выражение (1) примет следующий вид:

$$f = \sum_i k_{n_j} \bar{f}_i \quad \text{или} \quad f = \sum_j k_{1n_j} \bar{f}_j. \quad (3)$$

Подставляя (2) в (3) и преобразуя, получим:

$$f = \sum_i f_i C^{n_i} (1 - C) \quad \text{или} \quad f = \sum_j f_j C (1 - C)^{n_j}, \quad (3a)$$

или $f = \bar{f}_i k_i$.

Для начала ограничимся рассмотрением простейшего случая, когда расплав описывается тремя кластерами $A_n B_0$, $A_0 B_m$, $A_n B_1$. В этом случае

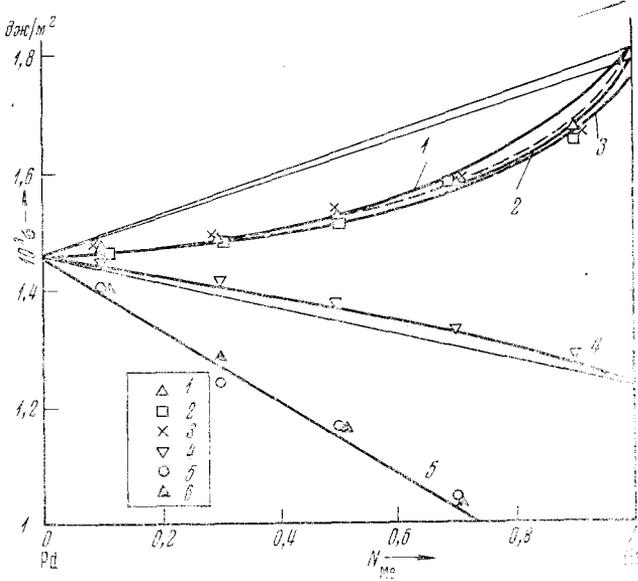


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения. Сплошные кривые — зависимости по экспериментальным данным (3, 4) при температуре 1600°, пунктирная линия и точки — расчетные данные: 1 — Pd — Co; 2 — Pd — Fe; 3 — Pd — Ni; 4 — Pd — Cu; Pd — Ag (5 — опыт; 6 — расчет)

выражение (3) примет вид:

$$f = f_1 C + f_2 (1 - C) + f_3 C^n (1 - C). \quad (4)$$

Если учесть, что $f_{C=0} = f_2$ и $f_{C=1} = f_1$ — свойства чистых компонентов А и В, то для нахождения явного вида зависимости свойства f расплава А В от концентрации C достаточно знать n — индекс кластера и f_3 — приведенный вклад в свойство f от кластера $A_n B_1$. Используя две экспериментальные точки $f_{(C_i)}$ при $C \neq 0$ и 1, из (4) можно определить n и f_3 :

$$n = \lg \{ (1 - C_2) (1 - C_1)^{-1} [f_{(C_1)} - f_2 - C_1 (f_1 - f_2)] \times \\ \times [f_{(C_2)} - f_2 - C_2 (f_1 - f_2)]^{-1} \dots \} / \lg C_1 C_2^{-1}, \quad (5)$$

$$f_3 = \frac{f_{(C_1)} - f_2 - C_1 (f_1 - f_2)}{C_1^n (1 - C)} = \frac{f_{(C_2)} - f_2 - C_2 (f_1 - f_2)}{C_2^n (1 - C_2)}. \quad (6)$$

Проиллюстрируем изложенный метод на анализе концентрационной зависимости поверхностного натяжения σ , мольных объемов V , вязкости η и электропроводности ρ металлических расплавов, когда свойство f не есть линейная функция концентрации. Так как в этом случае $n \neq 1$, то

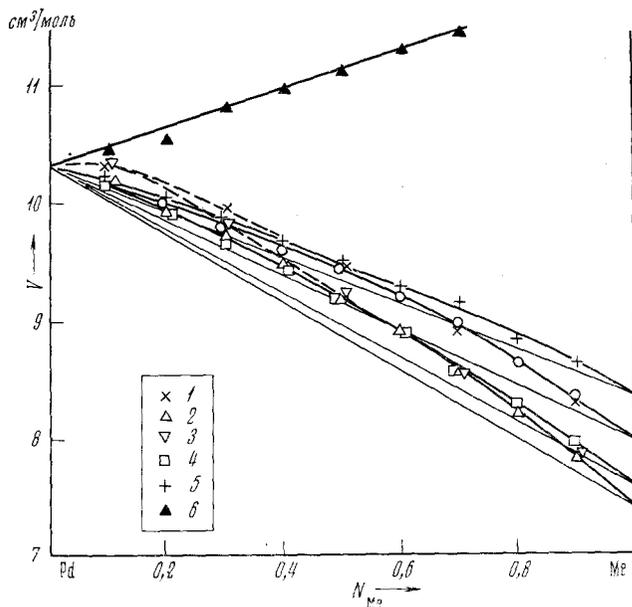


Рис. 2. Изотермы молярных объемов. Сплошные линии — экспериментальная зависимость при 1600° (3, 4). Расчетные данные: 1 — Pd — Fe; Pd — Co (2 — опыт, 3 — расчет); 4 — Pd — Ni; 5 — Pd — Cu; 6 — Pd — Ag

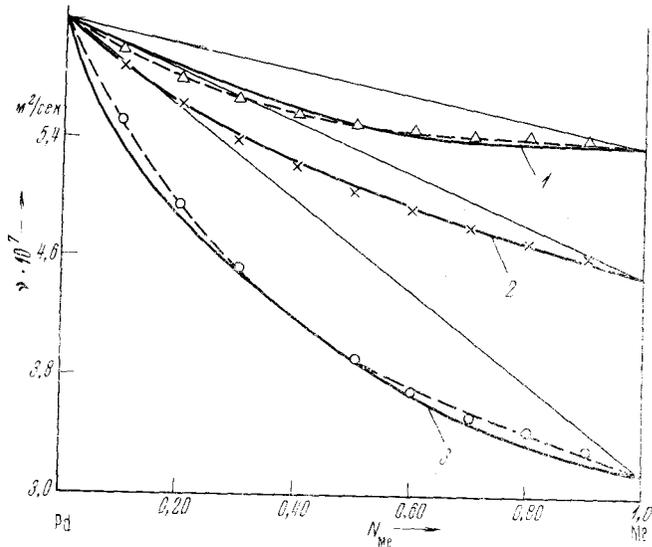


Рис. 3. Изотермы вязкости. Сплошные линии — экспериментальные зависимости при 1600° (5). Пунктирные линии и точки — расчетные данные: 1 — Pd — Ni; 2 — Pd — Co; 3 — Pd — Cu

имеет значение, какой из атомов расплава выбрать за А (при использовании выведенных уравнений). В общем случае надо перебрать обе зависимости до получения согласованности экспериментальных и расчетных зависимостей свойств от концентрации. Уравнение (4) использовано для анализа систем с неограниченной растворимостью Pd — Me, где Me \equiv Ni, Co, Cu, Fe, Ag.

На рис. 1—4 представлены экспериментальные (3—6) и расчетные данные для σ , V , ν и ρ . Как видно из приведенных графиков, практически

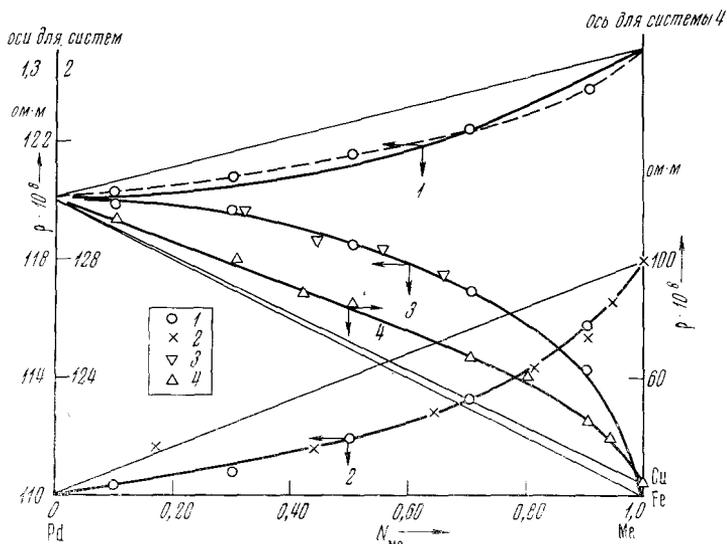


Рис. 4. Изотермы электропроводности. Сплошные линии — экспериментальные зависимости при 1600° (6); точки — расчетные данные: 1 — Pd — Ni; 2 — Pd — Co; 3 — Pd — Fe; 4 — Pd — Cu

все свойства, кроме вязкости, достаточно хорошо описываются уравнением (4) с одним параметром $f_3 = \sigma_0, V_0, \rho_0$, при одном значении индекса кластера $n = 0,40$. Отклонение экспериментальных и расчетных данных не превышает 1—3%. Зависимость указанных свойств от концентрации компонентов, по-видимому, определяется только соотношением $n = 0,40 = p_i / m_i$.

Для кинематической вязкости ν более удовлетворителен индекс кластера 1,5. По-видимому, на вязкость, как кинетическое свойство, не распространяется предположение о независимости от абсолютного количества атомов в кластере, как для σ, V, ρ . Если считать, что индекс кластера n равен отношению показателей p/m в кластерах $A_p V_m$, то можно получить информацию о стехиометрическом соотношении компонента в кластерах, определяющих σ, V, ρ (так, например, при $n = 0,4$ могут быть кластеры $A_2 V_5, A_4 V_{10}$ и т. д.). Так как в диаграммах состояния для систем Pd — Me с неограниченной растворимостью не наблюдается химических соединений, то полученный кластер $A_p V_m$ можно считать усредненным по большому набору кластеров, различающихся соотношениями между количеством атомов A и V.

При наличии химических соединений и эвтектики на диаграмме кластер будет, по-видимому, представлять усреднение по имеющимся химическим соединениям или группировкам. Для более подробного обсуждения этого вопроса необходимо накопление достаточного количества данных по различным структурно-чувствительным свойствам и их обработка в предлагаемой модели.

Институт металлургии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступила
18 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Мень, М. П. Богданович и др., ДАН, 188, 139 (1969). ² А. Н. Мень, М. П. Богданович и др., Изв. АН СССР, Металлы, № 2, 135 (1970).
³ И. Т. Срывагин, О. А. Есин и др., Сборн. тр. Инст. металлургии УФАН СССР, в. 18, 73 (1969). ⁴ Н. А. Ватолин, В. Ф. Ухов и др., Там же, в. 20, 5 (1969).
⁵ Э. Л. Дубинин, О. А. Есин и др., Сборн. тр. Инст. металлургии УФАН СССР, в. 20, 107 (1969). ⁶ Э. Л. Дубинин, Н. А. Ватолин, ЖФХ, 43, в. 10, 2611 (1969).