

УДК 669:532.74

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. В. ГЕЛЬД,
М. С. ПЕТРУШЕВСКИЙ, Ю. О. ЕСИН, Ю. В. ГОРБУНОВ

**ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО
ПОРЯДКА ЖИДКИХ СПЛАВОВ МАРГАНЦА С КРЕМНИЕМ,
ГЕРМАНИЕМ И ОЛОВОМ**

Как известно, физико-химические характеристики жидких металлических сплавов в сильной степени зависят от структуры ближнего порядка⁽¹⁾. Это обстоятельство позволяет на основе экспериментальных данных о теплотах смешения и других свойствах производить оценку как структуртурных характеристик расплавов (параметров ближнего порядка, средних координационных чисел и межатомных расстояний), так и энергий межатомного взаимодействия в них (см., например, ⁽²⁾). В свою очередь, сведения о численных значениях и знаке параметра ближнего порядка η позволяют предложить следующую классификацию жидких бинарных растворов: системы со слабым взаимодействием компонентов ($\eta=0$); системы с сильным положительным и отрицательным взаимодействием компонентов (η близки к их максимальным абсолютным значениям); системы с положительным и отрицательным промежуточным взаимодействием компонентов (η относительно малы по модулю).

Такая классификация определяется только структурой раствора и не зависит от различных его физико-химических свойств. При этом для жидких сплавов с сильным взаимодействием компонентов параметр ближнего порядка η можно оценить с помощью экспериментальных данных об интегральных энтальпиях образования, применив выражение ⁽¹⁾:

$$\Delta H = x_1 x_2 (1 + \eta) (x_1 \Delta \bar{H}_2^0 + x_2 \Delta \bar{H}_1^0) - \frac{1}{2} ZRT \left[x_1 (x_1 - x_2 \eta) \ln \frac{x_1 - x_2 \eta}{x_1} + x_2 (x_2 - x_1 \eta) \ln \frac{x_2 - x_1 \eta}{x_2} + 2x_1 x_2 (1 - 4x_1 x_2) (1 + \eta) \ln (1 + \eta) \right]. \quad (1)$$

Для жидких же сплавов с незначительными отклонениями от закона Рауля (систем с промежуточным взаимодействием компонентов) используем формулу ⁽³⁾:

$$\Delta H = x_1 x_2 (1 + \eta) (x_1 \Delta \bar{H}_2^0 + x_2 \Delta \bar{H}_1^0). \quad (2)$$

Концентрационные зависимости изменений энергий межатомного взаимодействия ($\Delta \varepsilon_{i-}$) рассчитываются с помощью соотношений ⁽¹⁾

$$\frac{x_1 - x_2 \eta}{x_1} = \exp \left(-\frac{\Delta \varepsilon_{1-1}}{kT} \right), \quad \frac{x_2 - x_1 \eta}{x_2} = \exp \left(-\frac{\Delta \varepsilon_{2-2}}{kT} \right), \\ 1 + \eta = \exp (-\Delta \varepsilon_{1-2}/kT). \quad (3)$$

Авторами с помощью высокотемпературного изотермического калориметра исследовались парциальные и интегральные молярные энтальпии образования жидких сплавов марганца с кремнием (1773° К), германием (1585° К) и оловом (1670° К) по методике ⁽⁴⁾. Результаты определений теплот смешения приведены в табл. 1. При этом, в отличие от данных ⁽⁵⁾, изотермы $\Delta H(x_{Si})$ для жидких сплавов Mn с Si оказались несколько асим-

Таблица 1

Парциальные и интегральные молярные энтальпии смешения (кдж/г-атом)
жидких марганца с кремнием, германием и оловом

x_{Mn}	Mn—Si			Mn—Ge			Mn—Sn		
	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{Si}$	$-\Delta \bar{H}_{Mn}$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{Ge}$	$-\Delta \bar{H}_{Mn}$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{Sn}$	$-\Delta \bar{H}_{Mn}$
0,00	0,00	0,00	88,88	0,00	0,00	20,09	0,00	0,00	-0,25
0,05	4,45	-0,01	89,14	1,06	-0,13	23,74	0,01	-0,06	1,38
0,10	8,91	0,01	88,89	2,31	-0,46	27,26	0,11	-0,20	2,89
0,15	13,34	0,10	88,38	3,75	-0,97	30,54	0,29	-0,42	4,28
0,20	17,71	0,40	86,95	5,38	-1,68	33,65	0,54	-0,71	5,57
0,25	21,97	1,09	84,61	7,21	-2,62	36,71	0,89	-1,11	6,87
0,30	25,99	2,97	79,72	9,24	-3,77	39,61	1,32	-1,62	8,16
0,35	29,85	5,29	72,59	11,46	-4,80	41,66	1,83	-2,25	9,40
0,40	31,90	9,91	64,90	13,82	-5,65	43,02	2,44	-3,08	10,72
0,45	34,30	16,06	56,60	16,23	-5,35	42,62	3,17	-4,15	12,11
0,50	36,91	24,26	47,56	18,60	-3,98	41,18	4,00	-4,36	12,36
0,55	36,42	35,41	37,25	19,93	-0,84	36,92	4,94	-3,34	11,72
0,60	35,87	46,80	28,60	20,51	6,79	29,65	5,61	0,04	9,33
0,65	34,39	60,82	20,16	20,85	20,66	20,95	5,87	3,62	7,09
0,70	31,82	75,49	13,11	20,12	34,83	13,82	5,83	17,92	4,94
0,75	28,14	90,72	7,31	18,40	48,45	8,38	5,46	12,46	3,12
0,80	23,54	104,08	3,40	15,80	60,95	4,52	4,78	17,02	1,72
0,85	18,16	114,72	1,12	12,52	71,31	2,15	3,84	20,85	0,84
0,90	12,29	120,08	0,27	8,72	79,70	0,83	2,71	24,06	0,34
0,95	6,21	123,53	0,06	4,51	86,51	0,19	1,42	26,68	0,09
1,00	0,00	125,53	0,00	0,00	91,63	0,00	0,00	29,22	0,00

метричными с экстремумом при 44 ат. % Si. Еще более ярко выраженной асимметрией по отношению к составу характеризуются ΔH и ΔH_i^0 расплавов Mn—Ge и Mn—Sn. При этом численные значения интерполированных парциальных и интегральных молярных энтальпий образования весьма существенно различаются (см. табл. 1).

По экспериментальным данным осуществлялась оценка величин η и $\Delta \epsilon_{i-j}$. При этом расчет η в жидких сплавах Mn—Si и Mn—Ge проводили по (1), а в расплавах Mn—Sn (с промежуточным межкатомным взаимодействием компонентов) — по (2).

Результаты расчетов концентрационных зависимостей η приведены на рис. 1. Для расплавов Mn—Si параметры η положительны при всех составах и при содержании компонентов, близком к эквиатому, достигают относительно высоких значений ($\approx 0,68$). Для жидких сплавов Mn—Ge $\eta > 0$ при $0 < x_{Ge} < 0,87$ и $\eta < 0$ в интервале $0,87 < x_{Ge} < 1,0$. Ярво выраженными переменными отклонениями от закона Рауля характеризуется система Mn—Sn, в которой параметр η меняет знак при $x_{Sn} = 0,51$. Численные же значения η_{Mn-Sn} в средней области составов (наряду с теплотами образования) говорят о слабых отклонениях свойств этой системы от характеристик идеальных растворов.

Концентрационные зависимости изменений энергий межчастичного взаимодействия при образовании расплава, рассчитанные с помощью выражений (3), приведены на рис. 2. Составы расплавов оказывают весьма сильное влияние на энергии межкатомного воздействия. При этом для жидких сплавов Mn—Ge и Mn—Sn также имеет место изменение знака $\Delta \epsilon_{i-j}$ при значениях $x_{Ge} = 0,87$ и $x_{Sn} = 0,61$. Как видно из рис. 2 в жидких сплавах Mn с Si и Ge при переходе от разбавленных растворов к концентрированным связи между разноименными атомами усиливаются, что обусловлено локализацией валентных электронов. В расплавах же Mn—Sn усиление взаимодействия разноименных частиц имеет место лишь при увеличении содержания олова до 30 ат. %; при дальнейшем же росте x_{Sn} связи Mn—Sn ослабевают, причем особенно сильно при переходе к разбавленным растворам марганца в олове.

Более сложные концентрационные зависимости, наблюдаемые для $\Delta \epsilon_{i-i}$, одноименных атомов (по сравнению с разноименными), связаны с характером изменения η в зависимости от состава раствора. Естественно, в любом случае при добавлении первого компонента ко второму (или наоборот), когда раствор еще достаточно разбавлен, в нем атомы второго (или первого) компонента окружены себе подобными. В связи с этим наблюдается лишь незначительное изменение энергии ϵ_{i-i} , в силу чего $\Delta \epsilon_{i-i}$ мало. Это, например, видно из данных, приведенных на рис. 2: $\Delta \epsilon_{\text{Mn}-\text{Mn}}$ для исследованных в работе систем весьма слабо возрастает с уменьшением x_{Mn} от 1,0 до 0,7; то же самое справедливо и для $\Delta \epsilon_{\text{Si}-\text{Si}}$ и $\Delta \epsilon_{\text{Ge}-\text{Ge}}$ (при $0 < x_{\text{Mn}} < 0,3$);

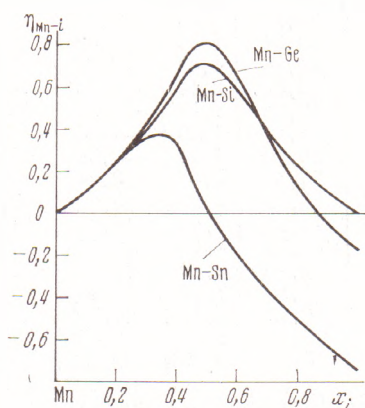


Рис. 1

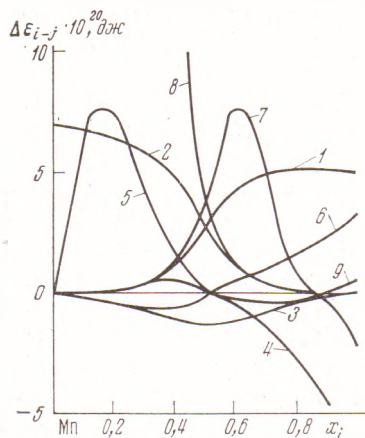


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров ближнего порядка в расплавах Mn-Si (1773° K), Mn-Sn (1670° K), Mn-Ge (1585° K)

Рис. 2. Концентрационные зависимости изменений энергий межатомного взаимодействия в жидких сплавах марганца с кремнием (1-3), оловом (4-6) и германием (7-9). 1, 4, 7 - $\Delta \epsilon_{\text{Mn}-\text{Mn}}$; 2 - $\Delta \epsilon_{\text{Si}-\text{Si}}$; 3 - $\Delta \epsilon_{\text{Mn}-\text{Si}}$; 5 - $\Delta \epsilon_{\text{Sn}-\text{Sn}}$; 6 - $\Delta \epsilon_{\text{Mn}-\text{Sn}}$; 8 - $\Delta \epsilon_{\text{Ge}-\text{Ge}}$; 9 - $\Delta \epsilon_{\text{Mn}-\text{Ge}}$

$\Delta \epsilon_{\text{Sn}-\text{Sn}}$ мало и отрицательно в интервале составов $0 < x_{\text{Mn}} < 0,49$. В концентрированных же растворах изменение ϵ_{i-i} с изменением состава более существенно. Если при увеличении концентрации первого (или второго) компонента параметры η близки к максимальным значениям, то при $x \leq 0,5$ (4):

$$\eta^{\max} = x_i(1-x_i). \quad (4)$$

Здесь достаточно заметно отличие в распределении атомов от хаотического и обнаруживается сильное влияние состава на величину ϵ_{i-i} ; именно поэтому в рассматриваемых условиях $\Delta \epsilon_{i-i}$ продолжает расти, стремясь к определенному положительному значению (см. рис. 2). Особенно велико при этом влияние марганца на $\epsilon_{\text{Ge}-\text{Ge}}$. Если же η при $x_i \rightarrow 1$ оказывается значительно меньше η^{\max} , то влияние атомов первого компонента на ϵ_{2-2} и второго на ϵ_{1-1} будет уменьшаться, в результате чего $\Delta \epsilon_{i-i}$ понижается и стремится к нулю (или близкой к нему величине). В этом случае концентрационная зависимость $\Delta \epsilon_{i-i}$ проходит через максимум ($\Delta \epsilon_{\text{Sn}-\text{Sn}}$ и $\Delta \epsilon_{\text{Mn}-\text{Mn}}^{(\text{Ge})}$).

Более сложной зависимостью от состава характеризуется $\Delta \epsilon_{\text{Mn}-\text{Mn}}^{(\text{Sn})}$ в связи с незначительными и знакопеременными отклонениями свойств системы Mn-Sn от закона Рауля. При этом в интервале $0 < x_{\text{Sn}} < 0,51$ $\Delta \epsilon_{\text{Mn}-\text{Mn}}^{(\text{Sn})} > 0$ и мало, в то время как при $0,51 < x_{\text{Sn}} < 1,0$ $\Delta \epsilon_{\text{Mn}-\text{Mn}}^{(\text{Mn})} < 0$ (связи

между атомами марганца усиливаются) и резко возрастает по модулю при $x_{Sn} \rightarrow 1$, что говорит о сильном влиянии содержания олова на ε_{Mn-Mn} .

Таким образом, модель микронеоднородного строения жидких сплавов позволяет на основе термодинамических характеристик оценить влияние состава энергии межатомного взаимодействия и получить некоторую информацию о характерных особенностях их строения.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
17 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Гельд, Б. А. Баум, М. С. Петрушевский, Расплавы ферросплавного производства, М., 1973. ² М. С. Петрушевский, П. В. Гельд, Изв. высш. учебн. завед., Физика, № 12, 36 (1973). ³ М. С. Петрушевский, П. В. Гельд, Изв. высш. учебн. завед., Черная металлургия, № 12, 72 (1972). ⁴ Ю. О. Есин, П. В. Гельд, Сборн. Теория и технология металлургических процессов, Новосибирск, 1973, стр. 87. ⁵ Ю. М. Гергман, П. В. Гельд, Изв. высш. учебн. завед., Черная металлургия, № 9, 15 (1959).