

УДК 536.77'546.76'4'72'

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. М. СОКОЛОВСКАЯ, В. А. КАЗАКОВ, Т. А. ЧЕМЛЕВА,  
Л. С. ГУЗЕЙ, Л. Л. МЕШКОВ

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 16 V 1974)

Разработка новых металлических жаропрочных конструкционных материалов, в частности композиционных, требует знания термодинамических свойств сплавов. В последние годы проводятся интенсивные экспериментальные исследования по их определению. Такие исследования требуют больших затрат времени, особенно когда речь идет о многокомпонентных сплавах переходных металлов.

В настоящей работе предлагается **новый способ** обработки экспериментальных данных, который резко сокращает необходимое число опытов. Способ заключается в том, что на основе сравнительно небольшого числа данных о парциальных термодинамических функциях одного из компонентов системы (именно эти данные получаются при использовании наиболее широко распространенных методов термодинамического исследования тугоплавких сплавов — эффузионном и э.д.с.) с использованием методов математической статистики (регрессионного анализа) находится уравнение, описывающее парциальное свойство в выбранной области концентраций. Для получения интегральных свойств какого-либо сплава полученное уравнение может быть проинтегрировано при любом соотношении компонентов. Также может быть получено уравнение интегральных свойств для данной области составов. Его дифференцированием получают парциальные функции остальных компонентов.

Предлагаемую методику расчета продемонстрируем на примере вычисления термодинамических свойств г.д.к. твердых растворов в системе Fe—Ni—Cr. Эта система исследована как эффузионным методом <sup>(1)</sup>, так и методом э.д.с. <sup>(2)</sup>, причем получены идентичные результаты. Мы будем пользоваться данными работы <sup>(1)</sup>. На рис. 1 приведен изученный участок диаграммы состояния системы Fe—Ni—Cr и указаны составы исследованных сплавов. В табл. 1 приведены составы сплавов, избыточная парциальная молярная свободная энергия Гиббса хрома  $\Delta G_{Cr}^*$  и интегральная энергия образования сплавов  $\Delta G$  по данным работы <sup>(1)</sup>.

Как видно из рис. 1 и табл. 1, для описания термодинамических свойств тройных твердых растворов понадобилось исследовать 18 тройных сплавов. В настоящей работе для решения той же задачи были использованы результаты измерения только девяти тройных сплавов, выбор которых обусловлен двумя причинами. Во-первых, они должны быть по возможности равномерно распределены по всей рассматриваемой области. Во-вторых, их выбор должен дать возможность экстраполяции функции  $\Delta G_{Cr}^*$  на составы с  $x=0$ . Выбранные сплавы отмечены на рис. 1 и в табл. 1.

Известно, что химические потенциалы компонентов в областях твердых растворов имеют вид простой непрерывной гладкой функции состава. Таким образом, избыточная парциальная свободная энергия любого компо-

Сводная таблица термодинамических свойств  $\gamma$ -фазы системы Fe — Ni — Cr

№№ п.п.	Атомные доли			$\Delta G_{Cr}^*$	$\Delta G_{Cr}^*$ расч	$\Delta G^*$	$\Delta G_{расч}^*$	$\Delta G$	$\Delta G_{расч}$
	$x_{Fe}$	$x_{Ni}$	$x_{Cr}$						
1	1	0	0	+1993	+1961			0	
2	0	1	0	-2500	-2497			0	
3	0	0,6	0,4	+1304	+1308			-1959	
4	0,8	0,2	0	+2373	+2725	-196		-1659	
5	0,65	0,35	0	+1222	+2330	-256		-2150	
6	0,5	0,5	0	+3091	+2910	-421		-2441	
7	0,35	0,65	0	+4346	+4308	-378		-2272	
8	0,20	0,80	0	+4056	+4715	-376		-1839	
9	0	0,95	0,05	-2160	-2177			-749	
10	0	0,9	0,1	-1447	-1394			-1157	
11	0	0,8	0,2	+11	+103			-1675	
12	0	0,7	0,3	+689	+628			-2618	
13*	0,25	0,45	0,3	+1866	+1950		+305	-2631	-2815
14*	0,375	0,375	0,25	+2161	+2015		+116	-2942	-3050
15*	0,7	0,18	0,12	+967	+1077		+20	-2178	-2356
16*	0,76	0,19	0,05	+2020	+1918		-83	-1945	-2054
17*	0,618	0,332	0,05	+1892	+1757		-159	-2520	-2538
18	0,58	0,32	0,1	+2690	+2080		-64	-2675	-2728
19	0,475	0,475	0,05	+2463	+1710		-314	-2669	-2821
20*	0,46	0,46	0,08	+1742	+1676		-265	-2822	-2945
21	0,4	0,4	0,2	+1981	+2483		-3	-2950	-3088
22*	0,33	0,62	0,05	+3125	+2207		-225	-2439	-2601
23*	0,32	0,58	0,1	+1630	+2213		-134	-2592	-2798
24	0,28	0,52	0,2	+2264	+2402		+66	-2723	-2912
25	0,19	0,76	0,05	+3330	+2332		-210	-1913	-2181
26*	0,18	0,72	0,1	+1987	+1537		-122	-2090	-2389
27	0,16	0,64	0,2	+1296	+1835		+29	-2306	-2605

\* Сплавы использованы для составления уравнения регрессии.

пента может быть представлена полиномом. В нашем случае таким полиномом оказался полином четвертой степени:

$$\begin{aligned} \Delta G_{Cr}^* = & 1961x_{Fe}^4 - 52894x_{Fe}^3x_{Cr} + 25729x_{Fe}^3x_{Ni} - 57076x_{Fe}^2x_{Cr}^2 + \\ & + 203136x_{Fe}^2x_{Ni}x_{Cr} - 44026x_{Fe}^2x_{Ni}^2 - 1229470x_{Fe}x_{Cr}^3 + 1345049x_{Fe}x_{Cr}^2x_{Ni} - \\ & - 398194x_{Fe}x_{Ni}^2x_{Cr} + 65399x_{Fe}x_{Ni}^3 + 385810x_{Cr}^4 - 461430x_{Cr}^3x_{Ni} + \\ & + 182050x_{Ni}^2x_{Cr}^2 - 11711x_{Cr}x_{Ni}^3 - 2497x_{Ni}^4. \end{aligned} \quad (1)$$

Расчет коэффициентов уравнения регрессии (1) был произведен на машине БЭСМ-3М по методу наименьших квадратов.

Значения избыточной интегральной свободной энергии Гиббса образования тройных сплавов рассчитывали по уравнению Даркена (3) в виде

$$\begin{aligned} \Delta G^* = & \\ = & (1-x_{Cr}) \left[ \int_0^{x_{Cr}} \frac{\Delta G_{Cr}^*}{(1-x_{Cr})^2} dx_{Cr} + \right. \\ & \left. + \Delta G_{x_{Cr}}^* = 0 \right] x_{Ni}/x_{Fe}. \end{aligned} \quad (2)$$

Интегрирование производилось численно на ЭЦВМ «Наири-1». Значение инте-

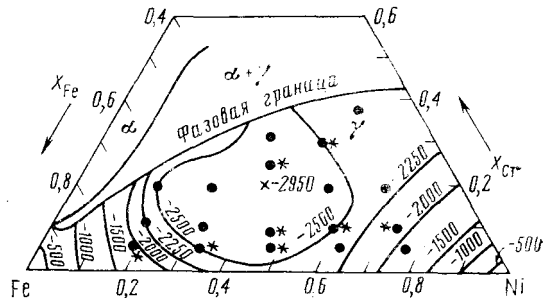


Рис. 1. Изолинии свободной энергии образования в системе Ni—Cr—Fe при 1472° K

гральной свободной энергии образования рассчитывалось по уравнению

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \sum_i x_i \ln x_i. \quad (3)$$

В табл. 1 приведены результаты расчета по уравнениям (1) — (3).

Интегральная свободная энергия Гиббса образования г.ц.к. твердых растворов в системе Fe — Ni — Cr также описывается полиномом четвертой степени

$$\begin{aligned} \Delta G = & -4,8x_{\text{Fe}}^4 - 11980,7x_{\text{Fe}}^3x_{\text{Ni}} - 7985,0x_{\text{Fe}}^3x_{\text{Cr}} - 12807,0x_{\text{Fe}}^2x_{\text{Ni}}^2 + \\ & + 150610,9 + x_{\text{Fe}}^2x_{\text{Cr}}^2 - 81196,8x_{\text{Fe}}^2x_{\text{Ni}}x_{\text{Cr}} - 13578,8x_{\text{Fe}}x_{\text{Ni}}^3 - \\ & - 55833,9x_{\text{Fe}}x_{\text{Ni}}^2x_{\text{Cr}} + 89028,6x_{\text{Fe}}x_{\text{Ni}}x_{\text{Cr}}^2 - 162447,1x_{\text{Fe}}x_{\text{Cr}}^3 - 2,2x_{\text{Ni}} - \\ & - 22811,5x_{\text{Ni}}^3x_{\text{Cr}} + 116157,6x_{\text{Ni}}^2x_{\text{Cr}}^2 - 483454,7x_{\text{Ni}}x_{\text{Cr}}^3 + 438490,3x_{\text{Cr}}^4. \end{aligned}$$

Из рассмотрения данных табл. 1 видно, что разница в значениях интегральной свободной энергии, найденных в (1) на основании изучения 18 сплавов и вычисленных нами по результатам исследования 9 сплавов, не превышает 300 кал/г-ат, что меньше обычной экспериментальной ошибки.

В заключение следует сказать, что в настоящей работе был использован метод пассивного планирования эксперимента. Еще больший выигрыш может быть получен при активном планировании.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
16 V 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. Slough, P. I. Spencer, O. Kubaschewski, J. Chem. Thermodyn., v. 2 № 1, 117 (1970). <sup>2</sup> F. N. Mazandarany, R. D. Pehlke, Met. Trans., v. 4, 9, 2067 (1973). <sup>3</sup> L. Darken, J. Am. Chem. Soc., v. 72, 2909 (1950).