

Член-корреспондент АН СССР Н. А. ВАТОЛИН, В. Ф. УХОВ, О. А. ЕСИН

**ПРИМЕНЕНИЕ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕГО ПОТЕНЦИАЛА 3—12  
ДЛЯ РАСЧЕТА СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ**

При вычислении физико-химических свойств статистико-термодинамическими методами необходимо знать зависимость парного потенциала  $\epsilon$  от расстояния  $r$ . Последняя, записанная с учетом осцилляции (1),

$$\epsilon(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B \cos(2K_f r)}{r^3}, \quad (1)$$

удовлетворительно описывает закон взаимодействия двух частиц, полученный из рентгеноструктурных данных (2, 3, 7) по модели Перкуса —

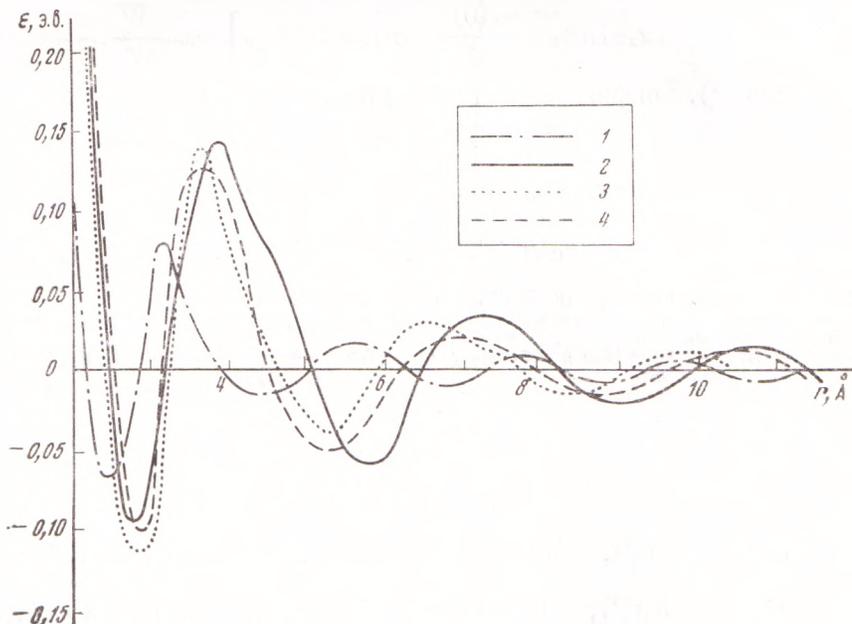


Рис. 1. Кривые  $\epsilon(r)$  для жидкого Fe: 1 — по рентгенографическим данным (3), 2 — по измерениям (2), 3 — рассчитанные нами по рентгенографическим данным (7), 4 — вычисленная нами по уравнению (1)

Йевики для жидких Fe, Ni, Si, FeSi и Ni<sub>2</sub>Si. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены результаты для железа.

Уравнение (1), записанное с введением координат минимума ( $\epsilon^*$ ,  $r^*$ ), имеет вид

$$\epsilon(r) = \epsilon^* \left\{ \frac{r^{*12}}{r^{12}} \frac{r^* K_f \sin(2K_f r^*) + 1,5 \cos(2K_f r^*)}{r^* K_f \sin(2K_f r^*) - 4,5 \cos(2K_f r^*)} - \frac{r^*}{r} \frac{6 \cos(2K_f r)}{r^* K_f \sin(2K_f r^*) - 4,5 \cos(2K_f r^*)} \right\}. \quad (2)$$

Для расчета избыточного объема  $\Delta V$  и теплоты смешения  $\Delta H$  воспользуемся моделью сглаженного потенциала <sup>(4)</sup>.

В этом случае для бинарного раствора, содержащего  $N_1$  и  $N_2$  атомов конфигурационный потенциал запишется как <sup>(4)</sup>

$$Q_N = (j_1 \psi_1)^{N_1} (j_2 \psi_2)^{N_2} G^N \exp \left\{ -\frac{N_1 \omega_1 + N_2 \omega_2}{2kT} \right\}; \quad (3)$$

здесь  $j$  и  $\psi$  — соответственно статистическая сумма для внутримолекулярных степеней свободы и конфигурационная внутриячеечная,  $G$  — комбинаторный фактор,  $N = N_1 + N_2$ ,  $\omega$  — потенциальная энергия частицы в центре ячейки. При этом

$$C = \frac{N!}{N_1! N_2!} g, \quad \ln g = \sum_{i=1}^2 N_i \ln f_i - N_{12} \frac{W}{kT}, \quad (4)$$

$f_i$  — коэффициент активности;  $N_{12}$  — число атомных пар 1—2;  $W$  — энергия взаимообмена,  $W = \varepsilon_{12}^* - 1/2 (\varepsilon_{11}^* + \varepsilon_{22}^*)$ .

Учитывая, что  $F = -kT \ln Q$ , получим

$$\begin{aligned} \frac{F}{NkT} = & x_1 \left[ \ln x_1 - \ln \psi_1 + \frac{\omega_1(0)}{2kT} - \ln j_1(T) - \ln f_1 \right] + \\ & + x_2 \left[ \ln x_2 - \ln \psi_2 + \frac{\omega_2(0)}{2kT} - \ln j_2(T) - \ln f_2 \right] + x_{12} \frac{W}{kT}. \end{aligned} \quad (5)$$

Согласно <sup>(4)</sup>, конфигурационная внутриячеечная сумма

$$\psi_i = \pi (r_{ii}^*)^3 \alpha_i^{-3/2} (1 - \delta_i \beta_i)^{1/2}, \quad (6)$$

где

$$\alpha_i = (r_{ii}^*/r_i)^6, \quad \delta_i = x_i + x \chi_i^{1/2}, \quad \beta_i = (\alpha_i/2)^{1/2}; \quad (7)$$

$$\chi_i = (r_{12}^*/r_{ii}^*)^6, \quad r_{12}^* = 1/2 (r_{11}^* + r_{22}^*).$$

Потенциальную энергию частиц 1 и 2 выразим в виде

$$\omega_i(0) = b \alpha_i^2 \frac{\sigma_{ii} + \theta_{ii}}{\sigma_{ii} - 3\theta_{ii}} (z_{ii} \varepsilon_{ii}^* + z_{12} \varepsilon_{12}^* \chi_i^2 D_i) - a \alpha_i^{1/2} \frac{4\theta_i'}{\sigma_{ii} - 3\theta_{ii}} (z_{ii} \varepsilon_{ii}^* + z_{12} \varepsilon_{12}^* \chi_i^{1/2} C_i); \quad (8)$$

здесь

$$D_i = \frac{\sigma_{12} + \theta_{12}}{\sigma_{12} - 3\theta_{12}} \frac{\sigma_{ii} - 3\theta_{ii}}{\sigma_{ii} + \theta_{ii}}, \quad (9)$$

причем

$$\sigma_{ii} = K_f r_{ii}^* \sin(2K_f r_{ii}^*), \quad \sigma_{ii}' = K_f r_{ii} \sin(2K_f r_{ii}), \quad \sigma_{12} = K_f r_{12}^* \sin(2K_f r_{12}^*), \quad (10)$$

$$\theta_{ii} = 1,5 \cos(2K_f r_{ii}^*), \quad \theta_{ii}' = 1,5 \cos(2K_f r_{ii}), \quad \theta_{1,2} = 1,5 \cos(2K_f r_{12}^*).$$

Взяв, как и в <sup>(4)</sup>, производную от уравнения (5) по  $\alpha_i$  и учитывая (6), (7), находим

$$\begin{aligned} \frac{2b \alpha_i^2}{\sigma_{ii} - 3\theta_{ii}} [2 \alpha_i^{-3/2} \alpha_i^0 (\theta_i' + \alpha_i^{1/2} r_{ii}^{*-1} \sigma_i') - (\sigma_{ii} + \theta_{ii})] (1 - \delta_i \beta_i) = \\ = \frac{kT}{(x_i \varepsilon_{ii}^* z - \bar{x}_{12} \varepsilon_{ii}^* + \bar{x}_{12} \varepsilon_{12}^* \chi_i^2 D_i)}; \end{aligned} \quad (11)$$

здесь

$$\alpha_i^0 = \frac{\alpha (x_i \varepsilon_{ii}^* z - \bar{x}_{12} \varepsilon_{12}^* + \bar{x}_{12} \varepsilon_{12}^* \chi_i^{1/2} C_i)}{2b (x_i \varepsilon_{ii}^* z - \bar{x}_{12} \varepsilon_{ii}^* + \bar{x}_{12} \varepsilon_{12}^* \chi_i^2 D_i)} \quad (12)$$

Число группировок 1—2 определим <sup>(4)</sup> из соотношения  $(\partial \ln Q / \partial x)_{x=\bar{x}_{12}} = 0$ :

$$\bar{x}_{12} = 2x_1x_2 \left\{ \left[ 1 - 4x_1x_2 \left( \exp \frac{1}{kT} \left\{ b\alpha_1^2 \frac{\sigma_{11} - \theta_{11}}{\sigma_{11} - 3\theta_{11}} (\varepsilon_{12}^* \chi_1^2 D_1 - \varepsilon_{11}^*) - \right. \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - a\alpha_1^{1/2} \frac{4\theta_1'}{\sigma_{11} - 3\theta_{11}} (\varepsilon_{12}^* \chi_1^{1/2} C_1 - \varepsilon_{11}^*) + b\alpha_2^2 \frac{\sigma_{22} - \theta_{22}}{\sigma_{22} - 3\theta_{22}} (\varepsilon_{12}^* \chi_2^2 D_2 - \varepsilon_{22}^*) - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - a\alpha_2^{1/2} \frac{4\theta_2'}{\sigma_{22} - 3\theta_{22}} (\varepsilon_{12}^* \chi_2^{1/2} D_2 - \varepsilon_{22}^*) \right\} + 1 \right]^{1/2} + 1 \right\}^{-1}. \quad (13)$$

Совместное решение (11) и (12) дает  $\alpha_i$ , с помощью которых из выражения

$$\Delta V = -\frac{1}{\gamma} [x_1 r_{11}^* (\alpha_1^{-1/2} - \alpha_{11}^{-1/2}) + x_2 r_{22}^* (\alpha_2^{-1/2} - \alpha_{22}^{-1/2})] \quad (14)$$

находим избыточный объем; при этом значения  $\alpha_{ii}$  находим из (11), преобразованного для чистых жидкостей.

Таблица 1

Сопоставление опытных и расчетных значений  $\Delta V$  (см<sup>3</sup>/моль) и  $\Delta H$  (ккал/моль) для расплавов Fe — Ni и Ni — Si при 1550°С

Свойство	Атомная доля Fe (Si)				
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
$\Delta V$ , см <sup>3</sup> /моль	0,018	0,045	0,075	0,060	0,028
	0,021	0,050	0,079	0,065	0,030
$\Delta H$ , ккал/моль	0,15	0,95	1,20	1,35	0,40
	0,17	1,06	1,32	1,40	0,37
$\Delta V$ , см <sup>3</sup> /моль	(-0,60)	(-1,90)	(-1,80)	(-1,0)	(-0,30)
	(-0,50)	(-1,70)	(-1,55)	(-0,88)	(-0,26)
$\Delta H$ , ккал/моль	(-4,07)	(-11,65)	(-12,5)	—	—
	(-5,20)	(-11,20)	(-10,80)	(-7,20)	(2,9)

Примечания. 1) Значения над чертой — экспериментальные, под чертой — расчетные данные. 2) Экспериментальные данные взяты из работы (6); расчет  $\Delta V$  и  $\Delta H$  выполнен по формулам (14) и (15) соответственно. 3) В скобках приведены значения для системы Ni — Si.

Аналогичным путем получено уравнение для теплоты смешения

$$\Delta H = \frac{1}{2} \sum_{ij} b x_i \left\{ \frac{\alpha_i^2}{\sigma_{ii} - 3\theta_{ii}} [(\sigma_{ii} + \theta_{ii}) - \alpha_i^{-1/2} \cdot 8\theta_i' \alpha_i^0] [(x_i \varepsilon_{ii}^* z - \bar{x}_{ij} \varepsilon_{12}^* \chi_i^2 D_i)] - \right. \\ \left. - \frac{\alpha_{ii}^2 z \varepsilon_{ii}^*}{\sigma_{ii} - 3\theta_{ii}} [(\sigma_{ii} + \theta_{ii}) - \alpha_{ii}^{-1/2} \alpha_{ii}^0 \cdot 8\theta_{ii}'] \right\}. \quad (15)$$

В качестве примера вычислим  $\Delta V$  и  $\Delta H$  для систем Fe — Ni и Ni — Si. В расплавах первой из них расположение атомов близко к хаотическому, а во второй сильно упорядочено. В расчетах использованы лишь радиусы атомов и энергии  $\varepsilon^*$ , оцененные по (5). Радиус Ферми находили по формуле  $K_f = (3\pi^2 n N_0 / V)^{1/3}$ . Табл. 1 показывает близость опытных (6) и вычисленных величин.

Институт металлургии  
Уральского научного центра  
Академии наук СССР  
Свердловск

Поступило  
2 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Г. Марч, Жидкие металлы, М., 1972. <sup>2</sup> Y. Waseda, K. Suzuki, Proc. Intern. Conf. Sci. and Technol. Iron and Steel, Tokyo, 1970, Part I, Tokyo, 1971, p. 392. <sup>3</sup> A. F. Vishkarev, C. F. Chohlov et al., Iron and Steel Inst. of Japan, Tokyo, 1973, p. 22. <sup>4</sup> J. Prigogine, A. Bellemans, Disc. Farad. Soc., v. 15, 83, 103 (1953). <sup>5</sup> Н. А. Ватолин, В. Ф. Ухов, О. А. Есин, Тр. Инст. металлургии УНЦ АН СССР, Свердловск, в. 27, ч. 4, 72 (1972). <sup>6</sup> Абдель-азиз Абу-эль-Хасан К. Изв. АН СССР, Металлы, т. 3, 19 (1966). <sup>7</sup> N. A. Vatolin, E. A. Pastuhov, Iron and Steel Inst. of Japan, Tokyo, 1973, p. 2.