

Н. А. БОГОЛЮБОВ, Ю. Н. КУРУШИН, А. Н. МЕНЬ,
член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ РАСЧЕТА АКТИВНОСТЕЙ

Исследование активности компонентов может дать обширную информацию о термодинамических свойствах сплава и о характере межатоминого взаимодействия в нем. Экспериментальному и теоретическому изучению активности посвящено множество работ. В настоящей статье предлагается метод расчета активностей компонентов бинарных сплавов, в котором используются выражения для парциального давления пара. Этот подход довольно прост и в то же время позволяет понять физический смысл эмпирических коэффициентов, фигурирующих в термодинамических теориях активности.

Активность i -го компонента сплава может быть определена как

$$a_i(T) = \frac{P_i(T)}{P_{i_0}(T)}, \quad i=1, 2, \quad (1)$$

где $P_i(T)$ — парциальное давление пара i -го компонента над сплавом, $P_{i_0}(T)$ — давление пара над чистым металлом. Если предположить, что колебательный спектр кристалла определяется лишь одной дебаевской частотой (ω_D), то при высоких температурах, как показано в (1),

$$P_i(T) = \frac{c_i}{e\sqrt{kT}} \left(\frac{m_i\omega_{D_i}^2}{2\pi} \right)^{3/2} e^{\frac{1}{kT} \frac{\partial F_c}{\partial N_i}}. \quad (2)$$

Здесь c_i , m_i , N_i — концентрация, масса атома и число частиц компонента i -го сорта соответственно, ω_D — дебаевская частота сплава, F_c — конфигурационная свободная энергия сплава. Производная $\partial F_c / \partial N_i$ вычисляется при фиксированном числе частиц второго компонента, параметров ближнего и дальнего порядка. Давление пара над чистым кристаллом из атомов сорта i равно (2)

$$P_{i_0} = \frac{1}{e\sqrt{kT}} \left(\frac{m_i\omega_{D_{i_0}}}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{z v_{ii_0}}{kT}}, \quad (3)$$

где v_{ii_0} — энергия межатоминого взаимодействия в чистом металле. В дальнейшем будем считать $v_{ii_0} = v_{ii}$. Из соотношений (1)–(3) получаем

$$a_i(T) = c_i \left(\frac{\omega_{D_i}}{\omega_{D_{i_0}}} \right)^3 \exp \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial F_c}{\partial N_i} + \frac{z v_{ii}}{2} \right) \right], \quad i = 1, 2. \quad (4)$$

Для получения явной зависимости $a_i = f(T, c)$ необходимо сделать некоторые предположения о природе сплава. Запишем конфигурационную свободную энергию бинарного упорядочивающего сплава по Кирквуду (3), учитывая лишь члены w/kT и $(w/kT)^2$:

$$F_c = -\frac{zN}{2} (c_1 v_{11} + c_2 v_{22} + c_1 c_2 w) - \frac{Nz}{2} w \eta^2 - \frac{Nz}{2} w \left(c_1^2 - \frac{\eta^2}{4} \right) \left(c_2^2 - \frac{\eta^2}{4} \right) \times$$

$$\begin{aligned} & \times \frac{w}{kT} + \frac{N}{2} kT \left[\left(c_1 + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(c_1 + \frac{\eta}{2} \right) + \left(c_1 - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(c_1 - \frac{\eta}{2} \right) + \right. \\ & \left. + \left(c_2 + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(c_2 + \frac{\eta}{2} \right) + \left(c_2 - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(c_2 - \frac{\eta}{2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Через w обозначена энергия упорядочения: $w = 2v_{12} - v_{11} - v_{22}$, v_{ij} — энергии парного взаимодействия ближайших атомов сорта i и j , η — параметр порядка. Принимая во внимание (4) и (5), получим из (4)

$$\begin{aligned} a_i = & \left(\frac{\omega_{D_i}}{\omega_{D_{i_0}}} \right)^3 \left(c_i^2 - \frac{\eta^2}{4} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \frac{z}{2kT} \left[w(1 - c_i)^2 - \frac{w\eta^2}{4} \right] + \right. \\ & \left. + \frac{z}{4} \left(\frac{w}{kT} \right)^2 \left[(1 - c_i)^2 - \frac{\eta^2}{4} \right] \left[c_i - 3c_i(1 - c_i) - \frac{3}{4} \eta^2 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Без учета корреляции в сплаве (6) переходит в выражение, получающееся при описании сплава в приближении Брэгга — Вильямса,

$$a_i = \left(\frac{\omega_{D_i}}{\omega_{D_{i_0}}} \right)^3 \left(c_i^2 - \frac{\eta^2}{4} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \frac{zw}{2kT} \left[(1 - c_i)^2 - \frac{\eta^2}{4} \right] \right\}. \quad (7)$$

При $\eta = 0$ (6) приобретает вид

$$a_i = c_i \left(\frac{\omega_{D_i}}{\omega_{D_{i_0}}} \right)^3 \exp \left\{ - \frac{zw(1 - c_i)^2}{2kT} + \frac{z}{4} \left(\frac{w}{kT} \right)^2 (1 - c_i)^2 c_i (3c_i - 2) \right\}. \quad (8)$$

Обозначив $-w/2kT = \alpha$ и считая $\omega_{D_i}/\omega_{D_{i_0}}$, получим выражение, полностью совпадающее с результатами работы (4).

Поскольку ряды по степени w/kT в теории Кирквуда сходятся медленно, особенно при низких температурах, имеет смысл проделать вычисления в квазихимическом приближении. Свободная энергия в этом случае имеет вид (3):

$$\begin{aligned} F_c = & - \frac{zN}{2} (c_1^2 v_{11} + c_2^2 v_{22} + 2c_1 c_2 v_{12}) - \frac{zN}{2} w \left(\frac{\eta}{4} + \varepsilon \right) + \frac{NkT}{2} (1 - z) \left[\left(c_1 + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(c_1 + \frac{\eta}{2} \right) + \left(c_2 + \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(c_2 + \frac{\eta}{2} \right) + \left(c_1 - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(c_1 - \frac{\eta}{2} \right) + \right. \\ & \left. + \left(c_2 - \frac{\eta}{2} \right) \ln \left(c_2 - \frac{\eta}{2} \right) + \frac{NzkT}{2} \left[\left(c_1^2 - \frac{\eta^2}{4} - \varepsilon \right) \ln \left(c_1^2 - \frac{\eta^2}{4} - \varepsilon \right) + \right. \\ & \left. + \left(c_2^2 - \frac{\eta^2}{4} - \varepsilon \right) \ln \left(c_2^2 - \frac{\eta^2}{4} - \varepsilon \right) + \left(c_1 c_2 + \frac{\eta}{2} + \frac{\eta^2}{4} + \varepsilon \right) \ln \left(c_1 c_2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\eta}{2} + \frac{\eta^2}{4} + \varepsilon \right) + \left(c_1 c_2 - \frac{\eta}{2} + \frac{\eta^2}{4} + \varepsilon \right) \ln \left(c_1 c_2 - \frac{\eta}{2} + \frac{\eta^2}{4} + \varepsilon \right) \right], \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \varepsilon = & \left(1 - 2 \left(c_1 c_2 + \frac{\eta^2}{4} \right) (1 - y) - \sqrt{(1 - 2c_1)^2 + 4 \left(c_1 c_2 - \frac{\eta^2}{4} \right) y + \eta^2 y^2} \right) / 2(1 - y), \\ & y = e^{-w/kT}. \end{aligned}$$

Если разложить (9) в ряд по степеням w/kT и ограничиться членами $(w/kT)^2$, то оно совпадет с (5). В свою очередь, известно, что активности, вычисленные по квазихимическому методу, для неупорядоченного твердо-

го раствора имеют вид (5)

$$a_i = c_i (c_i - \kappa / c_i^2)^{1/2} = c_i [(A + c_i - (1 - c_i)) / c_i (1 + A)]^{1/2}, \quad (10)$$

где

$$A = \sqrt{1 - 4c_1 c_2 (1 - e^{2\alpha})}, \quad \alpha = -w / 2kT, \quad \kappa = 2c_1 c_2 / (1 + A). \quad (11)$$

Используя (9) и (4), получим

$$a_i = (\omega_{D_i} / \omega_{D_{i_0}})^3 \left(c_i^2 - \frac{\eta^2}{4} \right)^{1/2} \left[\left(c_i^2 - \frac{\eta^2}{4} - \varepsilon \right) / \left(c_i^2 - \frac{\eta^2}{4} \right)^{1/2} \right]^{1/2}. \quad (12)$$

При $\eta = 0$ (12) принимает вид

$$a_i = c_i (\omega_{D_i} / \omega_{D_{i_0}})^3 ((c_0^2 - \varepsilon) / c_i^2)^{1/2} \quad (13)$$

и тождественно совпадает с (10) при $\omega_{D_i} = \omega_{D_{i_0}}$, $\varepsilon = \kappa - c_1 c_2$, а при высоких температурах — с (8).

В ряде работ используются выражения для активности, содержащие линейные по концентрации члены в показателе экспоненты (6). Такое выражение можно получить с помощью предлагаемого метода, если описывать сплав в приближении средних энергий. Отметим, однако, что такое описание недостаточно корректно.

Представляет интерес рассмотреть вклад в активность за счет концентрационной зависимости дебаевской частоты.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск
Алтайский политехнический институт
Барнаул
Институт металлургии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
11 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Боголюбов, А. А. Померанский, В. С. Хандров, Физ. мет. и металлвед., т. 35, 1147 (1973). ² Г. Лейбфрид, Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов, М., 1963. ³ А. А. Смирнов, Молекулярно-кинетическая теория металлов, «Наука», 1966. ⁴ В. Н. Финкельштейн, Пробл. металлвед. и физ. мет., № 3, 275 (1952). ⁵ Ю. Н. Курушин, М. Г. Журавлева и др., ДАН, т. 171, 140 (1966). ⁶ С. И. Машаров, ЖФХ, т. 42, 2423 (1968).