Доклады Академии наук СССР
1974. Том 218, № 2

УДК 669-05 ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Ф. УХОВ, Б. Р. ГЕЛЬЧИНСКИЙ,
член-корреспондент АН СССР Н. А. ВАТОЛИН, О. А. ЕСИН

ОЦЕНКА ИЗБЫТОЧНОГО ОБЪЕМА РАСТВОРА ПО МОДЕЛИ СФЕРИЧЕСКОГО ПОЛЯ С ОСЦИЛЛИРУЮЩИМ ПОТЕНЦИАЛОМ «3 — 12»

В соответствии с [1] примем, что частица движется в сферическом поле, обусловленном соседними атомами, но зависимость энергии ε взаимодействия двух частиц от расстояния r описывается законом, отличным от «6—12».

Среднее значение $\varepsilon(r)$ находим, интегрируя по сферической поверхности и деля на величину последней:

$$\bar{\varepsilon}(r)=\frac{1}{2}\int_0^\pi \varepsilon(r)\sin\theta\,d\theta. \tag{1}$$

Воспользуемся сначала неосциллирующей зависимостью

$$\varepsilon(r)=A/r^{12}-B/r^3. \tag{2}$$

Согласно [1], мгновенное расстояние r между двумя частицами связано с радиусом сферы b и расстоянием a между центрами ячеек:

$$r^2=b^2+a^2-2ab\cos\theta. \tag{3}$$

Подставляя (2), (3) в (1) и обозначая число соседних атомов z, получим для средней потенциальной энергии частицы

$$\omega(r)=\frac{z}{2}\left[\frac{A}{a^{12}}\left(\frac{a}{10b}\right)\left\{\left(1-\frac{b}{a}\right)^{-10}-\left(1+\frac{b}{a}\right)^{-10}\right\}-\right.$$
$$\left.-\frac{B}{a^3}\left(\frac{a}{b}\right)\left\{\left(1-\frac{b}{a}\right)^{-1}-\left(1+\frac{b}{a}\right)^{-1}\right\}\right]. \tag{4}$$

При смещении атома от центра ячейки потенциальная энергия (4), выраженная через координаты точки минимума, изменится на

$$\omega(r)-\omega(0)=\lambda^*\{(V^*/V)^4 l(y)-1{,}5(V^*/V)m(y)\}; \tag{5}$$

здесь

$$\omega(0)=z\varepsilon^*\{(V^*/V)^4-1{,}5(V^*/V)\},$$
$$\lambda^*(V^*/V)^4=zAa^{-12},\quad 1{,}5\lambda^*(V^*/V)=zBa^{-3},\quad \lambda^*=\varepsilon^* z,$$
$$l(y)=[1+12y+25{,}2y^2+12y^3+y^4](1-y)^{-10}-1,$$
$$m(y)=2(1-y)^{-1}-1,\quad y=b^2/a^2.$$

Применим теперь осциллирующий парный потенциал

$$\varepsilon(r)=\frac{A}{r^{12}}-\frac{B\cos(2k_F r)}{r^3}, \tag{6}$$

где энергия притяжения взята по [2].

Подстановка (3), (6) в (1) дает для средней потенциальной энергии частицы

$$\omega(r)=\frac{z}{2}\left[\frac{A}{a^{12}}\left(\frac{1}{c}\int\limits_{1-c}^{1+c}\frac{du}{u''}\right)-\frac{B}{a^{3}}\left(\frac{1}{c}\int\limits_{1-c}^{1\pm c}\frac{\cos(2k_Fau)\,du}{u^2}\right)\right], \qquad (7)$$

$$\omega(r)-\omega(0)=\lambda^*\left\{\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\frac{k+L}{k-3L}l(c)-\left(\frac{V^*}{V}\right)\frac{M}{k-3L}m(c)\right\}, \qquad (8)$$

где

$$k=V^{*1/3}\gamma k_F\sin(2k_FV^{*1/3}\gamma),\quad L=1{,}5\cos(2k_FV^{*1/3}\gamma),$$

$$M=4\cos(2k_FV^{1/3}\gamma),\quad \omega(0)=z\varepsilon^*\left\{\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\frac{k+L}{k-3L}-\left(\frac{V^*}{V}\right)\frac{M}{k-3L}\right\},$$

$$\lambda^*\left(\frac{V^*}{V}\right)\frac{k+L}{k-3L}=zAa^{-12},\quad \lambda^*\left(\frac{V^*}{V}\right)\frac{M}{k-3L}=zBa^{-3},$$

$$l(c)=\left(\frac{1}{c}\int\limits_{1-c}^{1+c}\frac{du}{u''}\right)-1,\quad m(c)=\left(\frac{1}{c}\int\limits_{1-c}^{1+c}\frac{\cos(2k_Fau)\,du}{u^2}\right)-1,$$

$$r=ua,\quad c=b/a.$$

Конфигурационный интеграл для раствора, состоящего из N_1 частиц первого рода и N_2 частиц второго рода, $N_1+N_2=N$, запишется как

$$Q=\frac{N!}{N_1!\,N_2!}(j_1\psi_1)^{N_1}(j_2\psi_2)^{N_2}\exp\left\{-\frac{N_1\omega_1(0)+N_2\omega_2(0)}{2kT}\right\}. \qquad (9)$$

Конфигурационная же парциальная функция компонента i в растворе ([1]) для неосциллирующего потенциала

$$\psi_i=2\pi a^3\int\limits_0^{1/4}y^{1/2}\exp\left\{\frac{\lambda_i}{kT}\left[1{,}5\left(\frac{V^*}{V}\right)m(y)-\left(\frac{V^*}{V}\right)^4l(y)\right]\right\}dy=2\pi a^3g_i, \quad (10)$$

для осциллирующего

$$\psi_i=2\pi a^3\int\limits_0^{1/2}c^2\exp\left\{\frac{\lambda_i}{kT}\left(\frac{V^*}{V}\right)\frac{M}{k-3L}m(c)-\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\frac{k+L}{k-3L}l(c)\right\}dc=2\pi a^3g_i, \qquad (11)$$

где g_i — интегральная часть выражений (10) и (11).

Потенциальная энергия частицы компонента в центре ячейки при хаотичном распределении атомов имеет вид в первом случае

$$\omega_i(0)=(\lambda_{11}^*x_1+\lambda_{12}^*x_2)\left\{A'\left(\frac{V^*}{V}\right)^4-1{,}5B'\left(\frac{V^*}{V}\right)\right\}, \qquad (12)$$

а во втором

$$\omega_i(0)=(\lambda_{11}^*x_1+\lambda_{12}^*x_2)\left\{A'\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\frac{k+L}{k-3L}-B'\left(\frac{V^*}{V}\right)\frac{M}{k-3L}\right\}; \qquad (13)$$

здесь A' и B' — постоянные, учитывающие взаимодействие с частицами второй и последующих координационных сфер, $A'=1$, $B'=2$.

Имея в виду, что $F=kT\ln Q$, и дифференцируя (9) по объему с учетом (10)—(13), получим уравнение состояния, которое при пренебрежимо малых давлениях принимает вид

$$\alpha^2\left(4x_1\frac{\lambda_1^*}{kT}\frac{g_{l1}}{g_1}+4x_2\frac{\lambda_2^*}{kT}\frac{g_{l2}}{g_2}+A'\frac{\lambda^*}{kT}\right)-2\alpha^{1/2}\left(x_1\frac{\lambda_1^*}{kT}\frac{g_{m1}}{g_1}+\right.$$

$$\left.+x_2\frac{\lambda_2^*}{kT}\frac{g_{m2}}{g_2}+\frac{B}{2}\frac{\lambda^*}{kT}\right)+1=0. \tag{14}$$

Для осциллирующего потенциала

$$g_{li}=\int\limits_0^{1/2}c^2l(c)\exp\left[\frac{\lambda_i}{kT}\left\{B'\left(\frac{V^*}{V}\right)\frac{M}{k-3L}m(c)-\right.\right.$$

$$\left.\left.-A'\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\frac{k+L}{k-3L}l(c)\right\}\right]dc, \tag{15}$$

а для неосциллирующего

$$g_{li}=\int\limits_0^{1/4}y^{1/2}l(y)\exp\left[\frac{\lambda_i}{kT}\left\{1{,}5B'\left(\frac{V^*}{V}\right)m(y)-A'\left(\frac{V^*}{V}\right)^4l(y)\right\}\right]dy. \tag{16}$$

Величину g_{m_i} находим аналогично g_{l_i}, но перед экспонентой $l(c)$ заменяются на $m(c)$; $k_F=1{,}65$ Å^{-1} – радиус Ферми находим по ([3]).

Подставляя в (14) значения λ_{ii}^* и объема в точке минимума потенциальной кривой V_{ii}^*, определенные по теплотам испарения и радиусам атомов, а также λ_{ij}^* и V_{ij}^*, найденные по методике, описанной в ([4]), вычисляем объем раствора.

Таблица 1

Опытные и расчетные значения ΔV, см^3/моль, для сплавов Fe — Ni при 1500° С

	Атомная доля Fe				
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
Данные ([5])	0,018	0,045	0,075	0,06	0,028
Расчет					
(14), (16)	0,016	0,037	0,061	0,051	0,023
(14), (15)	0,018	0,043	0,072	0,056	0,026

Поскольку выше обсуждались лишь сплавы с равными (или очень близкими) размерами атомов, формулу (14) применили для расчета на ЭВМ мольного объема системы Fe—Ni.

Значения избыточного объема $\Delta V=V-V_1x_1-V_2x_2$, вычисленные по модели сферического поля с «осциллирующим потенциалом» «3—12», удовлетворительно (5—10%) согласуются (табл. 1) с опытными ([5]), в то время как расхождение расчета с экспериментом при потенциале «3—12» несколько больше (15—20%).

Институт металлургии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
22 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] *I. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire*, Proc. Roy. Soc., v. A163, 63 (1937). [2] *Н. Г. Марч*, Жидкие металлы, М., 1972. [3] *К. Исихара*, Статистическая физика, М., 1973. [4] *Н. А. Ватолин, О. А. Есин*, Физическая химия металлургических расплавов. Тр. Инст. металлургии Уральского научного центра АН СССР, ч. IV, в. 27, Свердловск, 1972, стр. 72. [5] *Абу-Эль-Хасан К. Абдель-Азиз, А. А. Вертман, А. М. Самарин*, Изв. АН СССР, Металлы, № 3, 19 (1966).