

Б. И. СЕРГИН, член-корреспондент АН СССР Н. А. ВАТОЛИН,
А. Н. МЕНЬ, Н. Ю. НЕГОДАЕВА

УЧЕТ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРОВ КЛАСТЕРОВ НА КОНЦЕНТРАЦИОННУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Кластерная модель в общем случае предполагает, что реальный расплав бинарной системы А—В может быть представлен набором кластеров $A_{a_1}B_{b_1}$, $A_{a_2}B_{b_2}$, ..., $A_{a_i}B_{b_i}$, не взаимодействующих друг с другом. Свойство такого расплава, как идеального, можно представить аддитивной суммой свойств составляющих его кластеров, т. е.

$$f = f_{A_{a_1}B_{b_1}} q_{A_{a_1}B_{b_1}} + f_{A_{a_2}B_{b_2}} q_{A_{a_2}B_{b_2}} + \dots + f_{A_{a_i}B_{b_i}} q_{A_{a_i}B_{b_i}}, \quad (1)$$

где f , $f_{A_{a_i}B_{b_i}}$ — свойства реального расплава и соответствующих i -х кластеров; $q_{A_{a_i}B_{b_i}}$ — концентрации кластеров (мольные доли).

Эта же зависимость, выраженная через общие концентрации компонентов А и В (x_A и x_B) и параметры модели (a_i , b_i), имеют следующий вид ⁽¹⁾:

$$f = \frac{[x_A(a_2+b_2)-a_2]}{P} f_{h_1} + \frac{[a_1-x_A(a_1+b_1)]}{P} f_{h_2} + \sum_{i=3}^n f_{h_i} q_i + \dots + \sum_{i=3}^n q_i \frac{[x_A(a_i+b_i-a_2-b_2)+a_2-a_i] f_{h_1} + [x_A(a_1+b_2-a_i-b_i)+a_i-a_1] f_{h_2}}{P}, \quad (2)$$

где $P = a_1 + a_2 + x_A(a_2 - a_1 + b_2 - b_1)$; f_{h_i} — свойство i -го кластера.

Общее уравнение кластерной модели (2) имеет достаточно сложный вид и содержит значительное количество параметров, определение которых в общем случае практически не представляется возможным. Более простые случаи рассмотрены в работах ^(1, 2). Применимость полученных уравнений показана при описании комплекса физико-химических и термодинамических свойств ряда металлических бинарных расплавов ⁽³⁾.

В данной работе предпринята попытка учесть влияние размеров кластеров с возможно меньшими приближениями.

Для бинарного расплава, который может быть представлен кластерами чистых компонентов A_{a_1} , B_{b_2} и $A_{a_3}B_{b_3}$, размеры которых различаются, уравнение (2) будет иметь более простой вид

$$f = \frac{x_A b_2}{b_2 x_A + a_1 x_B} f_A + \frac{a_1 x_B}{b_2 x_A + a_1 x_B} f_B + f_{h_3} q_3 + q_3 \frac{[x_A(a_3+b_3-b_2)-a_3] f_A + [x_A(a_1-a_3-b_3)+a_3-a_1] f_B}{b_2 x_A + a_1 x_B} = x_A f_A + x_B f_B + \frac{x_A x_B (1-\delta) (f_A - f_B) + x_A^{a_3} x_B^{b_3} (Q x_A + R x_B)}{x_A + \delta x_B}, \quad (3)$$

где

$$\delta = \frac{a_1}{b_2}; \quad Q = k_3 \left[f_{h_3} + \frac{b_3}{h} (f_A - f_B) - f_A \right]; \quad q = k_3 x_A^{a_3} x_B^{b_3}.$$

$$R = k_3 \left[f_{h_3} \delta - \frac{a_3}{b_2} (f_A - f_B) - f_B \right]. \quad (4)$$

Последний член уравнения (3) характеризует отклонение свойства реального расплава от аддитивности (Δf), т. е.

$$f = f_{ад} + \Delta f_1, \quad (5)$$

где

$$f_{ад} = x_A f_A + x_B f_B; \quad \Delta f = \frac{x_A x_B (1 - \delta) (f_A - f_B) + x_A^{a_3} x_B^{b_3} (Q x_A + R x_B)}{x_A + \delta x_B}. \quad (6)$$

В частном случае, когда $a_1 = b_2 = (a_3 + b_3)$, может быть получено уравнение модели, которое было применено ранее ⁽³⁾:

$$f = f_A x_A + f_B x_B + f_3 x_A^{a_3} x_B^{b_3}, \quad (7)$$

где $a_3 = n$; $b_3 = 1, 0$; $f_3 = Q = R = k_3 [f_{h_3} - (f_A a_3 + f_B b_3) / (a_3 + b_3)]$.

Коэффициент δ в уравнении (6) в общем случае (при a_3 и $b_3 > 1$) можно оценить следующим образом:

$$\delta = - \left[\frac{d\Delta f}{dx_B} \right]_{x_B=0} \cdot \left[\frac{d\Delta f}{dx_B} \right]_{x_B=1, 0}^{-1}. \quad (8)$$

В частных случаях, когда a_3 и b_3 вместе или по отдельности равны 1, соответствующие производные будут иметь вид:

$$a_3 = 1; \quad b_3 = 1; \quad \left[\frac{d\Delta f}{dx_B} \right]_{x_B=1} = - \frac{[(1 - \delta) (f_A - f_B) + R]}{\delta};$$

$$\left[\frac{d\Delta f}{dx_B} \right]_{x_B=0} = (1 - \delta) (f_A - f_B) + Q; \quad (9)$$

$$a_3 > 1; \quad b_3 = 1; \quad \left[\frac{d\Delta f}{dx_B} \right]_{x_B=1} = - \frac{(1 - \delta) (f_A - f_B)}{\delta};$$

$$\left[\frac{d\Delta f}{dx_B} \right]_{x_B=0} = (1 - \delta) (f_A - f_B) + Q; \quad (10)$$

$$a_3 = 1; \quad b_3 > 1; \quad \left[\frac{d\Delta f}{dx_B} \right]_{x_B=1} = - \frac{[(1 - \delta) (f_A - f_B) + R]}{\delta};$$

$$\left[\frac{d\Delta f}{dx_B} \right]_{x_B=0} = (1 - \delta) (f_A + f_B). \quad (11)$$

Из приведенных уравнений (10) и (11) видно, что при a_3 или $b_3 \neq 1$ можно количественно оценить значение δ , Q и R :

$$\delta = \frac{1}{1 - (m)_{x_B=1} / (f_A - f_B)}; \quad Q = (m)_{x_B=0} + (m)_{x_B=1} \delta; \quad (m) = \left[\frac{d\Delta f}{dx_B} \right];$$

$$\delta = 1 - (m)_{x_B=0} / (f_A - f_B); \quad R = (m)_{x_B=1} + [(1 - \delta) (f_A - f_B)] / \delta. \quad (12)$$

Точность определения в данном случае будет зависеть от надежности экспериментальных данных, полученных в разбавленных растворах компонентов А в В и В в А.

Для определения остальных параметров в общем случае предполагается два подхода — аналитическое решение системы из 4 уравнений и применение графических методов при определении отдельных коэффициентов.

Аналитический метод. В качестве исходных данных необходимо иметь экспериментальные результаты по крайней мере для 4 концентраций по какому-нибудь физико-химическому структурно-чувствительному свойству (например, по изменению мольного объема). По известным экспериментальным данным по Δf при соответствующих концентрациях x и подстановкой ранее определенной величины δ составляем вспомогательную функцию $\varphi(x)$

$$\varphi(x) = \Delta f(x_A + \delta x_B) - x_A x_B (1 - \delta) (f_A - f_B) = x_A^{a_3} x_B^{b_3} (Q x_A + R x_B). \quad (13)$$

Затем представим R в несколько ином виде

$$R = Q + \alpha_1, \quad (14)$$

где $\alpha_1 = k_3 [(\delta - 1)f_B + (f_B - f_A)(a_3 + b_3 - b_2)/b_2]$. В этом случае правую часть уравнения (13) можно будет записать

$$\varphi(x) = Q x_A^{a_3} x_B^{b_3} (1 + \alpha x_B), \quad (15)$$

где $\alpha = \alpha_1/Q$. После логарифмирования уравнения (15) получим

$$\log \frac{\varphi(x)}{1 + \alpha x_B} = a_3 \log x_A + b_3 \log x_B + \log Q. \quad (16)$$

Решение системы уравнений (16) для 4 экспериментальных значений $\varphi(x)$, приводит к следующему уравнению с одним неизвестным α

$$\begin{aligned} & \left[\log \frac{\varphi_1(x)}{1 + \alpha x_B'} \right] \left[\frac{1}{\Sigma_1 \beta_1} + \frac{1}{\Sigma_2} \left(\frac{1}{\beta_5} - \frac{1}{\beta_1} \right) \right] - \left[\log \frac{\varphi_3(x)}{1 + \alpha x_B''} \right] \frac{1}{\Sigma_1 \beta_3} = \\ & = \left[\log \frac{\varphi_2(x)}{1 + \alpha x_B''} \right] \left(\frac{1}{\Sigma_1 \beta_2} - \frac{1}{\beta_2 \Sigma_2} \right) - \left[\log \frac{\varphi_4(x)}{1 + \alpha x_B^{IV}} \right] \left(\frac{1}{\Sigma_1 \beta_4} - \frac{1}{\Sigma_2 \beta_6} \right), \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \log x_A' \left(\frac{\log x_B'}{\log x_A'} - \frac{\log x_B''}{\log x_A''} \right); & \beta_2 &= \log x_A'' \left(\frac{\log x_B'}{\log x_A'} - \frac{\log x_B''}{\log x_A''} \right); \\ \beta_3 &= \log x_A''' \left(\frac{\log x_B''}{\log x_A''} - \frac{\log x_B^{IV}}{\log x_A^{IV}} \right); & \beta_4 &= \log x_A''' \left(\frac{\log x_B''}{\log x_A''} - \frac{\log x_B^{IV}}{\log x_A^{IV}} \right); \\ \beta_5 &= \log x_A' \left(\frac{\log x_B'}{\log x_A'} - \frac{\log x_B^{IV}}{\log x_A^{IV}} \right); & \beta_6 &= \log x_A^{IV} \left(\frac{\log x_B'}{\log x_A'} - \frac{\log x_B^{IV}}{\log x_A^{IV}} \right); \\ \Sigma_1 &= \frac{1}{\beta_1} - \frac{1}{\beta_2} - \frac{1}{\beta_3} + \frac{1}{\beta_4}; & \Sigma_2 &= \frac{1}{\beta_1} - \frac{1}{\beta_2} - \frac{1}{\beta_5} + \frac{1}{\beta_6}. \end{aligned}$$

Определяя из (17) α , можно затем найти остальные параметры:

$$\begin{aligned} \log Q &= \frac{1}{\Sigma_1} \left[\frac{\log[\varphi_1(x)/(1 + \alpha x_B')]}{\beta_1} - \frac{\log[\varphi_2(x)/(1 + \alpha x_B'')]}{\beta_2} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{\log[\varphi_3(x)/(1 + \alpha x_B'')]}{\beta_3} + \frac{\log[\varphi_4(x)/(1 + \alpha x_B^{IV})]}{\beta_4} \right] = \\ &= \frac{1}{\Sigma_2} \left\{ \left[\log \frac{\varphi_1(x)}{1 + \alpha x_B'} \right] \left(\frac{1}{\beta_1} - \frac{1}{\beta_5} \right) - \frac{\log[\varphi_2(x)/(1 + \alpha x_B'')]}{\beta_2} + \right. \\ & \quad \left. + \frac{\log[\varphi_4(x)/(1 + \alpha x_B^{IV})]}{\beta_6} \right\}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R &= Q(1+\alpha); \quad b_3 = \frac{\log[\varphi_1(x)/(1+\alpha x_B')] - \log Q}{\beta_1} \\
 &= \frac{\log[\varphi_2(x)/(1+\alpha x_B'')] - \log Q}{\beta_4} = \frac{\log[\varphi_3(x)/(1+\alpha x_B''')] - \log Q}{\beta_1} \\
 &= \frac{\log[\varphi_4(x)/(1+\alpha x_B^{IV})] - \log Q}{\beta_4}; \\
 a_3 &= \frac{\log[\varphi_1(x)/(1+\alpha x_B')] - \log Q - b_3 \log x_B'}{\log x_A'} = \\
 &= \frac{\log[\varphi_2(x)/(1+\alpha x_B'')] - \log Q - b_3 \log x_B''}{\log x_A''}. \quad (18)
 \end{aligned}$$

При известных $\delta = a_1/b_2$, a_3 , b_3 и Q , R , коэффициенты f_{h_3} , k_3 определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}
 f_{h_3} &= \left[\frac{1}{b_2} (f_A - f_B) \left(b_3 + a_3 \frac{Q}{R} \right) - \left(f_A - \frac{Q}{R} f_B \delta \right) \right] / \left(\frac{Q}{R} \delta - 1 \right); \\
 k_3 &= Q / \left[f_{h_3} + \frac{b_3}{b_2} (f_A - f_B) - f_A \right] = R / \left[f_{h_3} \delta - \frac{a_3}{b_2} (f_A - f_B) - f_B \right]. \quad (19)
 \end{aligned}$$

Графический метод. По известным значениям Δf и δ графически строится зависимость $\varphi'(x) = (d\varphi(x)/dx_B)$

$$\begin{aligned}
 \varphi(x) &= (d\Delta f/dx_B) (x_A + \Delta x_B) + (\delta - 1) [\Delta f + (x_A - x_B) (f_A - f_B)] = \\
 &= x_A^{a_3} x_B^{b_3} [(b_3/x_B - a_3/x_A) (Qx_A + Rx_B) + (R - Q)]. \quad (20)
 \end{aligned}$$

По известным $\varphi'(x)$ и $\varphi(x)$ строится вспомогательная функция

$$\begin{aligned}
 \frac{\varphi'(x) x_A x_B}{\varphi(x)} &= \frac{(\Delta f)' (x_A + \Delta x_B) + (\delta - 1) [\Delta f + (x_A - x_B) (f_A - f_B)]}{\Delta f (1/x_A + 1/x_B) - (1 - \delta) (f_A - f_B)} = \\
 &= (b_3 x_A - a_3 x_B) + (R - Q) (Qx_B + Rx_B)^{-1} x_A x_B, \quad (21)
 \end{aligned}$$

из которой и находим a_3 и b_3 :

$$\left[\frac{\varphi'(x) x_A x_B}{\varphi(x)} \right]_{x_B=1} = -a_3; \quad \left[\frac{\varphi'(x) x_A x_B}{\varphi(x)} \right]_{x_B=0} = b_3. \quad (22)$$

Для определения Q и R строится график зависимости

$$\varphi(x)/x_A^{a_3} x_B^{b_3} = Qx_A + Rx_B. \quad (23)$$

В этом случае легко графически определить Q и R по полученному уравнению прямой. Остальные коэффициенты (f_{h_3} , k_3 и b_2) можно определить описанным ранее способом (при аналитическом решении).

Полученные структурные параметры модели, определенные из концентрационной зависимости одного свойства, должны удовлетворять и при описании остальных структурно-чувствительных свойств.

Институт металлургии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
3 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Мень, В. Б. Фетисов и др., ЖФХ, т. 47, в. 10, 2508 (1973). ² Б. И. Сергин, Н. А. Ватолин, А. Н. Мень, ЖФХ, т. 48, в. 3, 679 683 (1974). ³ Б. И. Сергин, Н. А. Ватолин, А. Н. Мень, ДАН, т. 201, № 2, 400 (1971); ЖФХ, т. 46, в. 6, 1569 (1972); Электрохимия и расплавы, «Наука», 1974, стр. 135.