

# РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ Al—Mg МЕТОДОМ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА

В. П. Казимиров, Г. И. Баталин

Метод псевдопотенциала широко используется для расчета физических и термодинамических свойств жидких металлов [1, 2]. В меньшей степени метод применяется для расчета свойств бинарных расплавов несмотря на то, что ценность и перспективность получаемой при этом информации значительно выше. По-видимому, это объясняется сложностью вычислений, а также отсутствием экспериментальных данных о

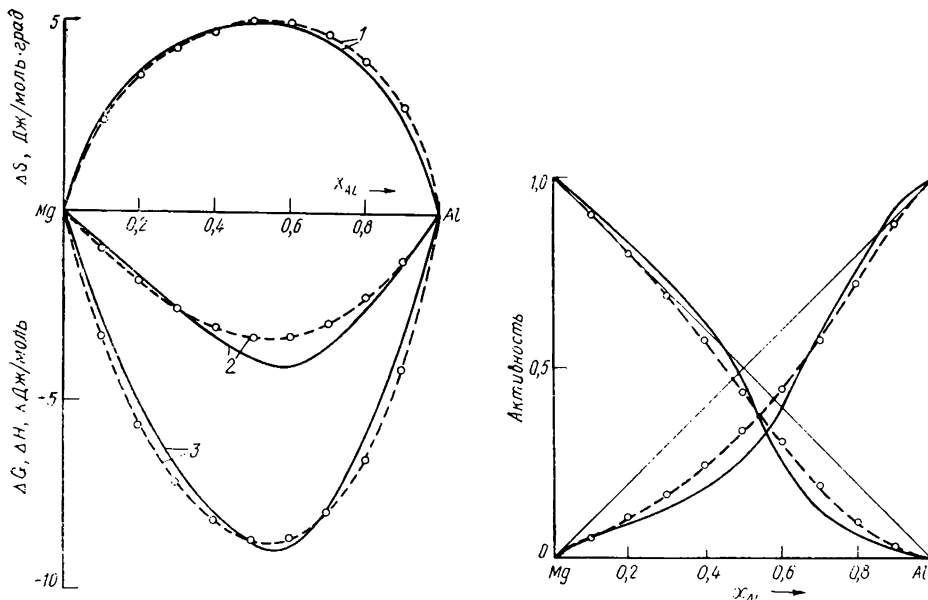


Рис. 1. Энтропия (1), энтальпия (2) и изобарно-изотермический потенциал (3) расплавов Al—Mg при 973 К (сплошная линия — расчет; штрихпунктирная — эксперимент).

Рис. 2. Активности компонентов в расплавах Al—Mg при 973 К (сплошная линия — расчет; штрихпунктирная — эксперимент).

парциальных структурных факторах расплавов. Имеются единичные работы, посвященные расчету термодинамических свойств бинарных расплавов в широкой области составов [3—5].

Основное достоинство метода псевдопотенциала — наглядность, общность и универсальность его исходных концепций. Металл рассматривается как электрон-ионная система, в которой выделяются и анализируются возможные виды взаимодействий: ион-ионное, электрон-электронное и электрон-ионное [6]. Подсчет энергий указанных взаимодействий позволяет рассчитать полную энергию металла независимо от того, образует ли он кристаллическую решетку или находится в жидком состоянии. При рассмотрении бинарных металлических расплавов это дает возможность рассчитать энергию смешения  $\Delta E$ :

$$\Delta E = E_{\text{спл}} - (x_1 E_1 + x_2 E_2), \quad (1)$$

где  $E_{\text{спл}}$  — полная энергия сплава;  $E_1$  и  $E_2$  — полная энергия компонентов;  $x$  — мольная доля. Расчет отдельных слагаемых в уравнении (1) приведен в работе [7]. При постоянном давлении  $\Delta E = \Delta H$ , где  $\Delta H$  — энтальпия (теплота) смешения расплавов. Сравнение вычисленных значений  $\Delta H$  с экспериментальными для расплавов Al—Mg приведено на рис. 1. Для расчета использованы экспериментальные данные о строении расплава с применением парциальных функций атомного распределения.

Энтропию смешения  $\Delta S$ , а также избыточную энтропию смешения расплавов можно рассчитать с помощью модели жестких сфер [8, 9]. Сравнение вычисленных значений  $\Delta S$  с данными термодинамических исследований приведено на рис. 1. Такую термодинамическую величину, как изобарно-изотермический потенциал  $\Delta G$ , можно вычислить в соответствии с соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2)$$

Для всех вычисленных термодинамических функций получено хорошее согласие с экспериментальными данными (рис. 1). Во всей области составов рассчитанные значения не выходят за пределы приводимой ошибки эксперимента [10]. На рассчитанных кривых  $\Delta H$  и  $\Delta G$  проявляется и более тонкий эффект — асимметричность их в функции от состава, что говорит о правильном учете энергетики взаимодействия в расплавах в используемом методе.

Химический потенциал компонента расплава  $\mu_i$  — парциальная мольная величина изобарно-изотермического потенциала:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{P,T,x} \quad (3)$$

Расчет парциальной величины  $\bar{g}_i$  через интегральную характеристику  $g$  расплава осуществляется по уравнению [11]

$$\bar{g}_i = g + (1 - x_i) \left( \frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \quad (4)$$

Используя уравнение (4), нашли  $(\partial \Delta G / \partial x_{Al})_{P,T,x_{Mg}} = \Delta \mu_{Al}$  и  $(\partial \Delta G / \partial x_{Mg})_{P,T,x_{Al}} = \Delta \mu_{Mg}$ , причем предварительно значения описывали по МНК полиномом определенной степени, а затем проводили дифференцирование, что улучшило точность вычислений. С учетом соотношения

$$\Delta \mu_i = RT \ln a_i \quad (5)$$

рассчитаны значения активностей компонентов в расплавах Al с Mg (рис. 2). Согласование расчетных и экспериментальных величин удовлетворительное.

Таким образом, метод псевдопотенциала в сочетании с экспериментальной информацией о строении расплавов и моделию жестких сфер позволяет весьма успешно проводить вычисления термодинамических функций и активностей бинарных расплавов непереходных металлов.

1. Харьков Е. И., Лысов В. И., Федоров В. Е. Физика жидких металлов.— Киев: Вншкола, 1979.—247 с.
2. Kumaravadivel R., Evans R. The entropies and structure factors of liquid simple metals.— J. Phys. Chem.; Solid St. Phys., 1976, 9, N 21, p. 3877—3903.
3. Sommer F. Pseudopotentialtheorie der mischungen — enthalpie flüssiger legierungen der alkali- und erdalkalimetalle.— Acta Metallurgica, 1973, 21, p. 1289—1296.
4. Waseda Y., Jacob K. T. Heat of mixing and activities in liquid Al—Sn alloys.— Z. Naturforsch., 1979, 34a, N 3, p. 320—324.
5. Singh R. N. Free energy and the heat of mixing of alloys.— J. Phys. F: Metal. Phys., 1981, 11, N 2, p. 389—396.
6. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов.— М.: Мир, 1968.—366 с.
7. Казимиров В. П., Баталин Г. И. К расчету энергии смешения жидких сплавов.— Физика металлов и металловедение, 1979, 47, № 4, с. 689—694.
8. Thermodynamic calculations for liquid alloys with an application to sodium-potassium / J. H. Umar, A. Meyer, M. Watabe, W. H. Young.— J. Phys. F: Metal. Phys., 1974, 4, N 10, p. 1691—1706.
9. Казимиров В. П., Баталин Г. И. Расчет энтропии бинарных расплавов в модели жестких сфер.— Журн. физ. химии, 1981, 55, № 2, с. 327—330.
10. Selected values of thermodynamic properties of binary alloys / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins et al.— American society of metals, Metals park. Ohio 44073, 1973, vol. 1.
11. Даркен Л. С., Гурри Р. В. Физическая химия металлов.— М.: Металлургиздат, 1960.—580 с.