

**А.Ф.Петров, Э.В.Приходько, Е.Н.Ворона**

**ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Разработан комплекс физико–химических критериев для прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных систем металлургического производства, позволяющих выполнить свертку информации между составом и свойствами расплавов, в т.ч. разнообразных по характеру химической связи и степени микронеоднородности структуры.

**Анализ состояния проблемы.**

Возможности большинства используемых в металлофизике и теории металлургических процессов моделей расплавов и продуктов их кристаллизации иллюстрируются на примере моноатомных и бинарных систем. Переход к многокомпонентным если и рассматривается, как правило, в ограниченных масштабах. Метод псевдопотенциала в сочетании с термодинамической теорией возмущения и моделью жестких сфер позволил создать достаточно стройную и физически обоснованную схему расчета термодинамических свойств жидких металлов и сплавов [1–4]. Однако использование ее возможностей для решения конкретных прикладных задач наталкивается на серьезные затруднения, связанные с отсутствием необходимой для получения конечного результата первичной термодинамической информации.

Ограниченными оказались и возможности термодинамических методов, хотя к настоящему времени накоплено достаточно экспериментальных данных о термодинамическом поведении компонентов многих высокотемпературных расплавов. Эта ограниченность является следствием того, что во всех своих приложениях к реальным объектам термодинамика оперирует моделями этих объектов – идеальный, регулярный, ассоциированный и другие растворы. С переходом к конкретной модели раствора выводы термодинамики утрачивают свою общность и являются строгими лишь по отношению к принятой модели, но не растворам вообще [5].

Становится все более очевидным, что традиционный подход химической термодинамики – изучение равновесных состояний отдельных возможных реакций – во многом исчерпал свои возможности [6]. Для численного моделирования и прогнозирования состава и свойств гетерогенных многоэлементных систем необходимы новые подходы. Трудности, которые встречаются на пути построения работоспособной термодинамической модели расплавов, являются типичными для различных областей материаловедения. В каждой из таких областей есть модели разного уровня, хорошо себя зарекомендовавшие при описании связи состава, струк-

туры и свойств бинарных систем определенного типа. Однако переход к трехкомпонентным и более сложным системам ставит перед ними, по сути дела, неразрешимые задачи.

#### **Постановка задачи.**

Предлагаемая нами методология многофакторного физико-химического моделирования базируется на вводе в связь между составом и свойствами многокомпонентных систем промежуточного звена – комплекса интегральных и парциальных параметров, характеризующих химическое и структурное состояние исследуемых систем. Исследование связи состав – свойства при таком подходе разделяется на две части. Первая – сводится к выбору для каждой группы материалов физико – химических моделей (условий стабильности структуры), адекватно отражающих особенности их строения и специфику свойств. Вторая – связана с установлением корреляций свойств с модельными физико-химическими параметрами и использованием современных математических методов для разработки на базе этих корреляций статистических моделей для прогнозирования свойств многокомпонентных материалов и результатов их взаимодействия.

При разработке физико-химической модели электронной структуры металлических расплавов, подробно описанной в работах [7,8] исходным было допущение о том, что при любой форме записи условий стабильности структуры таких расплавов заряды всех компонентов жидкости должны рассматриваться как функция длин связей и физико-химических свойств их партнеров.

Основными параметрами модели являются эффективные заряды компонентов  $Z_j$ , определяемые для каждой пары реагентов –  $Z_{i(i-j)}$  и для всей системы – среднестатистические значения  $Z_{ср}$ , характеризующие зарядовое состояние каждого из компонентов в расплаве в зависимости от реального кристаллографического окружения. Интегральными характеристиками электронной структуры расплава как химически единой системы являются ее химический эквивалент  $Z^n$ , суммирующий данные о зарядах компонентов с учетом вероятностей образования связей разного типа, и структурный параметр  $d$ , характеризующий среднестатистическое расстояние между атомами в квазихимическом приближении.

#### **Изложение основных материалов исследования.**

Один из наиболее распространенных методов математического описания термодинамических функций связан с вычислением избыточных термодинамических функций, показывающих отклонение свойств реального раствора от идеального. При этом наряду с интегральными величинами  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , определяются их парциальные составляющие  $\Delta G_b$ ,  $\Delta H_b$ ,  $\Delta S_b$ , характеризующие влияние каждого из компонентов на формирование свойств многокомпонентных систем.

Неоднократно предпринимались попытки установить связь между термодинамическими характеристиками и результатами рентгеновских и

электронографических исследований жидких сплавов. Можно констатировать, что в общем случае имеется определенная качественная связь между параметрами ближнего порядка и коэффициентами активности и энтропий смешения, но для более– менее точного расчета термодинамических свойств жидких сплавов структурных данных недостаточно [9]. Усложняется рассмотрение данного вопроса и вторая его сторона, связанная со сложностью методов определения термодинамических функций даже двойных металлических систем. Так, для определения изобарного потенциала смешения, при помощи которого можно вычислить энтальпию и энтропию смешения, необходимо произвести предварительные тщательные измерения активности обоих компонентов в равновесных условиях, достижение которых не всегда может быть обеспечено из-за сложности контроля выравнивания состава. Как правило, концентрационные зависимости термодинамических свойств бинарных расплавов представляют собой экстремальную кривую с максимумом в области эквипотенциальных составов.

Анализ результатов расчетов по рассматриваемой методике для металлических расплавов показал, что при монотонном, как правило, изменении  $d$  у бинарных систем концентрационные зависимости  $Z'$  носят экстремальный характер с максимумом в областях, близких эквипотенциальным составам рис 1,2.

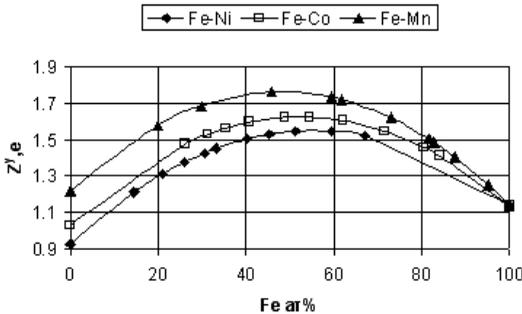


Рис 1. Зависимость химического эквивалента  $Z'$  от состава расплава железа с никелем, кобальтом и марганцем.

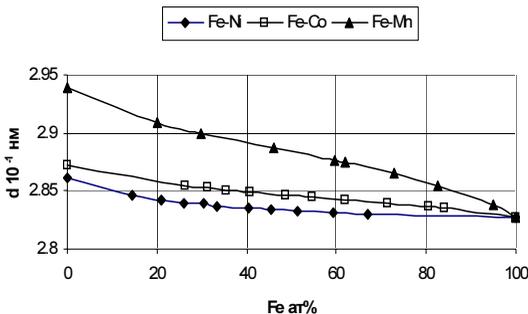


Рис 2. Зависимость структурного параметра  $d$  от состава расплава железа с никелем, кобальтом и марганцем.

Поскольку аналогичным образом изменяются избыточные термодинамические свойства ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) подобных расплавов (рис 3), создаются благоприятные предпосылки для линейаризации концентрационных зависимостей этих свойств от состава. В табл.1 представлена экспериментальная и расчетная информация о термодинамических свойствах и модельных параметрах для некоторых хорошо изученных бинарных систем на основе железа [10].

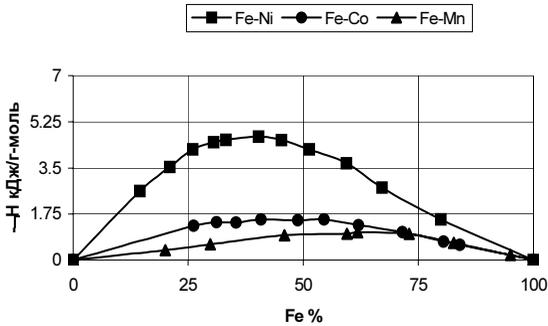


Рис.3. Зависимость энтальпии образования расплавов железа с никелем кобальтом и марганцем.

На первом этапе анализа термодинамических свойств расплавов от химического эквивалента  $Z'$  было отмечено рис.4, что эти зависимости, как правило, разделяются на две части. Первая, охватывает области концентраций Fe не менее 50%, наследует его исходную структуру. Для второй части идет наследование расплавами исходных структур второго компонента. Очевидно, что в этом случае целесообразно использовать и другие модельные параметры, которые в комплексе с  $Z'$  характеризуют химическую индивидуальность конкретного расплава.

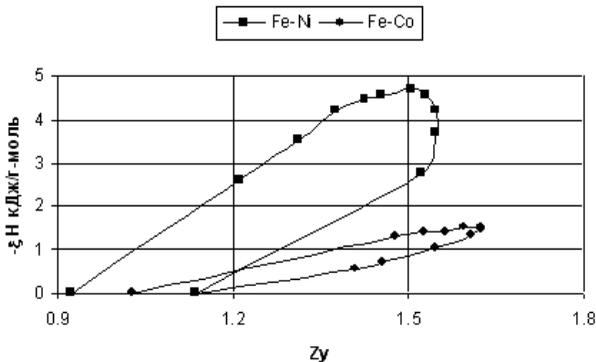


Рис.4 Соотношение между энтальпией образования и параметром  $Z'$  расплавов Fe – Ni, Fe – Co.

Обычно при статистических исследованиях выигрыш в точности за счет увеличения числа переменных сопровождается утратой понимания физического смысла исследуемых явлений. Однако перевод информации о составе на язык модельных терминов повышает ценность подобных обобщений, поскольку создаются предпосылки для использования результатов изучения простых бинарных систем для прогнозирования

свойств многокомпонентных. Поиск путей обобщения информации приведенной на рис.4 о свойствах во всем диапазоне концентраций компонентов позволил установить, что необходимо устранить основную причину наблюдаемого расслоения: нулевые значения избыточных термодинамических функций при разных значениях  $Z'$  и  $d$  для многоатомных расплавов. Для этого предложено вычислять избыточные значения  $\Delta Z'$  и  $\Delta d$  модельных параметров, как разность между их фактическими значениями и величинами найденными как средневзвешенные по  $Z'$  и  $d$  чистых компонентов. Иначе говоря, по этим параметрам табл.2 оценивалась степень отличия процессов взаимодействия в расплавах как химически единых системах от свойственных механическим смесям. Причем параметры  $\Delta Z'$  и  $\Delta d$  более тесно, чем  $Z'$  и  $d$ , коррелируют с термодинамическими характеристиками. В координатах  $\Delta H, \Delta G = f(\Delta Z')$  эти зависимости превратились в линейные (рис. 5).

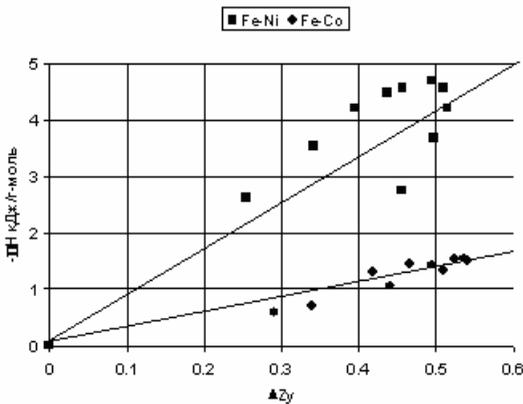


Рис 5. Зависимость энthalпии образования от параметров  $\Delta Z'$  расплавов Fe – Ni, Fe – Co.

Наблюдаемые в ряде случаев незначительные колебания (например, для расплавов Fe–Ni) полностью устраняется при дополнительном учете соответствующих значений  $\Delta d$  рис. 6.

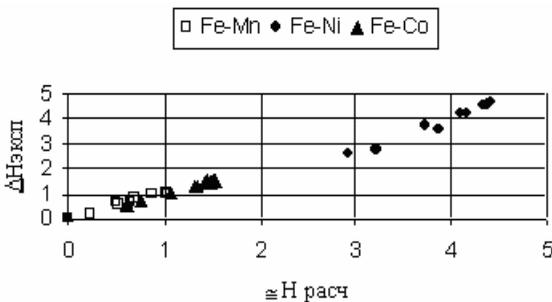


Рис 6. Зависимость расчетных от экспериментальных значений энthalпии образования с учетом совместного влияния параметров  $\Delta Z'$  и  $\Delta d$

Таблица 1. Энтальпии смешения жидких сплавов Fe – Ni, Fe – Co, Fe – Mn при 1873<sup>0</sup> К и модельные параметры электронной структуры

Fe%	Fe-Ni			Fe-Co			Fe-Mn				
	-ΔH	d	Z <sup>y</sup>	Fe%	-ΔH	d	Z <sup>y</sup>	Fe%	-ΔH	Z <sup>y</sup>	d
0	0	2,861	0,926	0	0	2,872	1,031	0	0	1,219	2,940
14,5	2,62	2,846	1,212	26,2	1,297	2,855	1,477	20	0,377	1,579	2,909
21	3,53	2,842	1,312	31,2	1,435	2,853	1,529	29,8	0,594	1,687	2,900
26	4,2	2,840	1,377	35,4	1,427	2,851	1,563	45,9	0,94	1,766	2,887
30,5	4,48	2,839	1,426	40,8	1,536	2,849	1,597	59,5	1	1,737	2,877
33,2	4,56	2,837	1,452	48,8	1,51	2,847	1,623	61,8	1,06	1,724	2,875
40,3	4,69	2,835	1,506	54,5	1,544	2,845	1,625	73	0,987	1,623	2,865
45,3	4,55	2,834	1,531	62	1,33	2,843	1,606	81,7	0,774	1,503	2,856
51,3	4,2	2,832	1,548	71,5	1,059	2,840	1,547	82,7	0,657	1,487	2,855
59,4	3,68	2,831	1,547	80,5	0,7	2,837	1,456	87,4	0,615	1,406	2,849
67,1	2,75	2,830	1,522	84	0,577	2,836	1,410	95	0,188	1,252	2,838
100	0	2,827	1,136	100	0	2,827	1,136	100	0	1,136	2,827

### Результаты исследования.

В результате значения интегральных термодинамических характеристик каждого из бинарных расплавов на основе Fe во всем исследованном диапазоне концентраций описываются регрессионными уравнениями типа  $\Delta H = f(\Delta Z', \Delta d)$  с коэффициентами корреляции не менее 0,98.

Ниже приведены такие уравнения для некоторых из систем:

$$\Delta H_{\text{Fe-Mn}} = 7,5 \Delta Z' + 43 \Delta d - 0,56 \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{Fe-Cr}} = -4,8 \Delta Z' + 38 \Delta d - 0,008 \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{Fe-Ni}} = 1,42 - 3,29 \Delta Z' + 346 \Delta d \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{Fe-Co}} = 0,25 - 2,96 \Delta Z' + 49,4 \Delta d \quad (4)$$

$$\Delta H_{\text{Fe-Si}} = -0,08 - 77,9 \Delta Z' - 35,9 \Delta d \quad (5)$$

$$\Delta H_{\text{Fe-Al}} = -36,6 \Delta Z' + 30,7 \Delta d - 0,52 \quad (6)$$

$$\Delta H_{\text{Fe-Cu}} = 16,7 \Delta Z' + 30,6 \Delta d - 0,52 \quad (7)$$

$$\Delta H_{\text{Fe-Y}} = 0,4 - 15,4 \Delta Z' - 4,1 \Delta d \quad (8)$$

Для всех приведенных и других расплавов на основе Fe коэффициенты корреляции между расчетными и экспериментальными данными находятся на уровне 0,95–0,99. Наличие функциональной связи между избыточными характеристиками свойств и межатомного взаимодействия в бинарных расплавах позволяет по достоверным экспериментальным значениям свойств других расплавов любой системы прогнозировать свойства остальных. Однако более важными представляются другие следствия из полученных результатов. Первое, прикладного характера, связано с разработкой метода прогноза свойств тройных и более сложных систем по результатам изучения бинарных. Первым этапом его реализации должно быть обобщение данных, заложенных в табл. 1–2 и описываемых уравнениями (1 – 8). Вторым – проверка работоспособности критериев  $\Delta Z'$  и  $\Delta d$  для многокомпонентных систем. В случае таких систем процедура расчета модельных параметров реализуется по такому же алгоритму, как и в случае бинарных.

Для теплот смешения (кДж/г-ат) 40 расплавов системы Fe–Cr–Si получаем:

$$\Delta H_{\text{Si}} = 407 - 2,6 Z' - 201 d + 80 \Delta Z' + 484,8 \Delta d \quad (9)$$

Для энтальпии образования системы Fe–Ni–Co имеем уравнение

$$\Delta H = 236 - 13,3 Z' - 78 d + 14,3 \Delta Z' - 169 \Delta d \quad (10)$$

Столь же точно ( $r=0,96$ ) описываются результаты и других подобных экспериментов. Так нами проведено комплексное исследование влияния параметров  $Z'$  и  $d$  совместно с избыточными значениями  $\Delta Z'$  и  $\Delta d$  таких тройных систем: Ni–B–C, Mn–B–C, Cr–B–C, Fe–Si–C, Mn–Si–C, Fe–Ni–Al, Te–In–Sn, In–Bi–Sb, Cu–Ag–Zn и ряда других.

Во всех без исключения перечисленных расплавах использование модельных параметров позволило выразить значения парциальных и интегральных термодинамических свойств как линейные функции.

Таблица 2. Энтальпии смешения жидких сплавов Fe – Ni, Fe – Co, Fe – Mn при 1873<sup>0</sup> К и их избыточные параметры взаимодействия

Fe%	Fe–Ni			Fe–Co			Fe–Mn				
	$\bar{\Delta}H$	$\Delta d$	$\Delta Z'$	Fe%	$-\Delta H$	$\Delta d$	$\Delta Z'$	Fe%	$-\Delta H$	$\Delta d$	$\Delta Z'$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14,5	2,62	-0,0093	0,2554	26,2	1,297	-0,006	0,4188	20	0,377	-0,0079	0,377
21	3,53	-0,0117	0,3417	31,2	1,435	-0,0056	0,4651	29,8	0,594	-0,0065	0,493
26	4,2	-0,0124	0,3963	35,4	1,427	-0,0053	0,4955	45,9	0,94	-0,0013	0,585
30,5	4,48	-0,0127	0,4366	40,8	1,536	-0,0048	0,5232	59,5	1	0,0037	0,568
33,2	4,56	-0,0128	0,4568	48,8	1,51	-0,0036	0,5412	61,8	1,06	0,0046	0,556
40,3	4,69	-0,0126	0,4955	54,5	1,544	-0,0027	0,5372	73	0,987	0,0076	0,464
45,3	4,55	-0,0121	0,5104	62	1,33	-0,0016	0,5104	81,7	0,774	0,0085	0,352
51,3	4,2	-0,0114	0,5146	71,5	1,059	-0,0004	0,4415	82,7	0,657	0,0083	0,337
59,4	3,68	-0,0102	0,4967	80,5	0,7	0,0007	0,3401	87,4	0,615	0,0079	0,259
67,1	2,75	-0,0087	0,4547	84	0,577	0,0012	0,2912	95	0,188	0,005	0,112
100	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0

Графическая иллюстрация для ряда тройных систем приведена на рис 7.

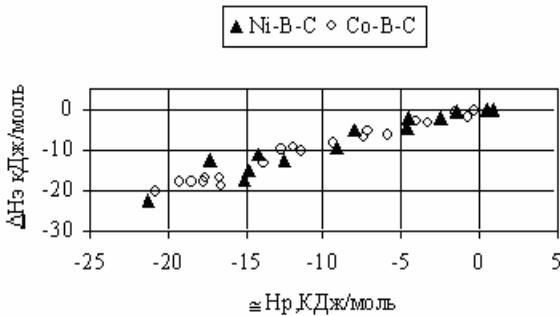


Рис.7. Зависимость расчетных от экспериментальных значений энтальпии смешения для тройных систем.

Высокая точность этих эмпирических уравнений, ровно, как и им подобных для  $\Delta G$  и  $\Delta S$  позволяет считать корректной постановку задачи более высокого уровня: по результатам экспериментального изучения двух расплавов данной системы при данной температуре прогнозировать значения  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  неизученных ранее многокомпонентных систем.

На рис. 8 представлена зависимость расчетных от экспериментальных значений для энтальпий образования по общему уравнению (11) бинарных систем: Fe-Ni и Fe-Co

$$\Delta H = 235 - 18.1 Z' - 76.2d + 23.4 \Delta Z' - 84.9 \Delta d \quad (11)$$

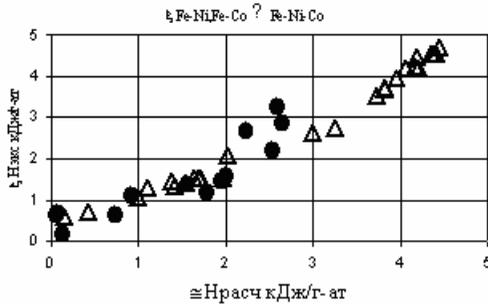


Рис. 8. Прогнозирование неизученных термодинамических функций многокомпонентных систем по имеющимся уравнениям для бинарных систем.

По этому уравнению были рассчитаны значения энтальпий образования для тройной системы, которые затем были отображены на этом же рисунке.

### Выводы.

Отметим, что до сих пор попытки описания концентрационных зависимостей термодинамических свойств, даже для бинарных систем, завершались появлением полиномов не ниже третьей степени, для установления коэффициентов которых требуется как правило, экспериментальное изучение свойств расплавов во всем диапазоне концентраций. Более того, для теоретического объяснения наблюдаемых закономерностей для разных

групп сплавов используются представления различных моделей межатомного взаимодействия между компонентами. В результате ни одна из известных теорий и моделей так и не обеспечила даже количественного системного перехода от описания свойств бинарных к более сложным по составу расплавам и, по сути дела, для каждой бинарной системы империческим путем подбирается индивидуальная модель количественного описания и теоретического объяснения концентрационных зависимостей изменения основных физико-химических свойств.

Использование комплекса предлагаемых нами физико-химических критериев позволяет предложить новый перспективный подход к решению задач такого уровня. Они успешно выполняют функции промежуточного связующего звена параметров свертки информации между составом и свойствами расплавов, самых разнообразных по предлагаемому характеру химической связи и степени микронеоднородности структуры. Использование предложенной нами методике позволяет прогнозировать свойства больших групп расплавов по четырем реперным точкам. Она едина по своей физико-химической сути и может применяться при исследовании систем любой сложности.

1. *Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е.* Физика жидких металлов. – Киев: Вища шк., 1979. – 248 с.
2. *Арсеньев П.П., Коледов Л.А.* Металлические расплавы и их свойства. – М.: Металлургия, 1976. – 376 с.
3. *Еришов Г.С., Позняк Л.А.* Микронеоднородность металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 214 с.
4. *Еришов Г.С., Черняков В.А.* Строение и свойства жидких и твердых металлов. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
5. *Пономаренко А.Г.* О критических статьях Д.М.Лаптева // Изв.вузов. Черная металлургия. – 1990. – № 9. – С. 101–102.
6. *Посыпайко В.И.* Методы исследования многокомпонентных солевых систем. – М.: Наука, 1978. – 255 с.
7. *Приходько Э.В.* О физико-химических моделях структуры металлических расплавов. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1986. – № 4. – С. 20 – 26.
8. *Приходько Э.В.* О связи между параметрами межатомного взаимодействия и характеристиками структуры расплавов // Расплавы. – 1990. – № 3. – С. 18 – 24.
9. *Ватолин Н.А., Пастухов Э.А.* Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – М.: Наука, 1980. – 188 с.
10. *Баталин Г.И., Миненко Н.Н., Сударцова В.С.* Энтальпии смешения и термодинамические свойства жидких сплавов железа с марганцем, кобальтом и никелем. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1974. – № 5. – С. 99 – 103.

*Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. Д.Н.Тогобицкой*